BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXIX —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	Rt
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, G. BERTRAND, E. BLAISE, A DAMIENS,
J. DUCLAUX, A. LEPAPE.

RÉDACTEURS :

MM. E. AUBEL, V. AUGER, J. BARBAUDY, A. BLANCHETIÈRE,
L. BOURGEOIS, BURGEVIN, H. CARDOT, P. CARRÉ, E. CATTELAIN,
P. CHALOT, H. COUSIN, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, R. FABRE,
Mlle S. LEDEBT, MM. A. LEPAPE, E. LUCE, MARCH, C. MARIE,
Mlle M. MARQUIS, MM. M. MURAT, ORÉKHOFF, R. PERRIN,
F. REVERDIN, R. SCHMUTZ, M. SOMMELET, V. THOMAS, E. VINCENT,
A. WAHL, R. WURMSER.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1926

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXXIX.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

LA SIXIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. A. BÉHAL

Membre de l'Institut, Président de la Fédération des Sociétés scientifiques françaises.

La sixième Conférence internationale de la Chimie s'est tenue à Bucarest du 22 au 25 juin, sous la présidence de Sir William Pope, F. R. S., professeur à l'Université de Cambridge, président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.*

Au lendemain d'une réception intime des délégués par M. le président du Comité local d'Organisation et Mme Minovici, eut lieu, à l'Athénée Roumain, la séance solennelle d'ouverture de la Conférence sous la présidence de Son Altesse Royale le Prince héritier.

S. A. R. le Prince héritier souhaita, en termes particulièrement chaleureux, la bienvenue aux chimistes et techniciens étrangers et tint à souligner combien le choix de la Roumanie, comme siège de la sixième Conférence, honorait son pays et présentait pour lui une importance capitale. M. le Dr Angelescu, ministre de l'Instruction publique, salua, au nom du Gouvernement, les membres de la Conférence et fit ressortir tout l'intérêt de la science chimique pour la Roumanie dont la fécondité du sol et les richesses du sous-sol offrent un très vaste champ d'activité aux recherches scientifiques, MM. le Dr I. Costinescu, maire de Bucarest, et Emil Pangrati, ancien ministre, recteur de l'Université, adressèrent également des paroles de bienvenue aux délégués étrangers.

M. le professeur S. Minovici, président du Comité local d'organisation, rappela l'historique de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée* et la part prise par la Roumanie à ses tra-

vaux. Il remercia S. A. R. le Prince héritier et le gouvernement pour le précieux appui donné à la Conférence. Sir William Pope, président de l'Union, rendit hommage à la Science roumaine et en particulier aux travaux des chimistes Istrati et Poni, dont les recherches sont appréciées dans le monde entier. Il exprima tous ses remerciements au Comité local d'organisation d'avoir donné aux délégués étrangers l'occasion de visiter la Roumanie et de jouir de la traditionnelle hospitalité du peuple roumain.

La sixième Conférence de la Chimie comportait, comme les Conférences précédentes, les réunions du Conseil, de l'Assemblée générale et des diverses Commissions de l'Union Internationale. Avant de commencer leurs travaux, les délégués eurent à cœur de rendre visite à la tombe du soldat inconnu.

Le Conseil de l'Union se réunit dans l'après-midi du 22 Juin pour statuer sur une nouvelle demande d'adhésion et préparer l'Assemblée générale.

La Lettonie, dont la Société chimique avait fait parvenir l'adhésion, fut admise à l'unanimité. Cette admission porte à VINGT-HUIT le nombre des pays adhérents à l'Union Internationale.

L'Assemblée générale qui suivit approuva le rapport du président, Sir William Pope, sur la gestion du Conseil, ainsi que le rapport du commissaire financier, M. Jean Voisin, sur les comptes de l'exercice clos et le projet de budget de l'année en cours. Elle procéda ensuite à la répartition du travail entre les Commissions de la Conférence.

Dix-huit pays étaient représentés :

Argentine. Australie, Belgique, Chili, Danemark, Espagne, Esthonie, Etats-Unis, France, Grande-Bretagne, Grèce, Italie, Japon, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, Tchécoslovaquie.

Les délégations étaient ainsi composées :

ARGENTINE :

M. Jules Gatti, professeur de Chimie organique à l'Université de Buenos-Ayres.

AUSTRALIE :

Sir William Pope, F. R. S., président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

BELGIQUE :

MM. E. Bourgeois, directeur des laboratoires de Chimie générale et de Recherches chimiques à l'Université de Liége ; Huybrechts, professeur à l'Université de Liége; F. Swarts, membre de l'Académie Royale de Belgique, président du *Comité National Belge de Chimie*, professeur à l'Université de Gand.

CHILI :

M. E. Burban, attaché technique à la Délégation des Producteurs de Nitrate de soude du Chili.

DANEMARK :

MM. Einar BIILMANN, Dr Phil., président du *Danske Kemiske Foreningers Faellesrand for Internationalt Samarbejde*, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague; Niels BJERRUM, Dr Phil., professeur de Chimie à Den Kgl. Veterinaer-og Landbohojskole, Copenhague; Orla JENSEN, Dr Phil., professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Copenhague; Mlle K. THAULOW, ingénieur-chimiste, laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague; M. Kal WARMING, ingénieur-chimiste, Dansk Svovlsyre og Superphosphat Fabrik, Copenhague.

ESPAGNE :

MM. O. FERNANDEZ, membre de l'Académie Royale des Sciences, président de la *Société de Physique et de Chimie*, professeur à la Faculté de Pharmacie de Madrid; J. GIRAL, professeur, chef du laboratoire de Chimie à l'Institut Océanographique à Madrid; E. MOLES, professeur à l'Université, vice-président de la Société de Physique et de Chimie, secrétaire de la *Federation Española de Sociedades Quimicas*, Madrid; A. MORA, ingénieur, président de la Commission des Combustibles, délégué technique du Ministère du Travail et de l'Industrie.

ESTHONIE :

M. F. DREYER, professeur de Chimie appliquée à l'Ecole polytechnique de Tallinn.

ETATS-UNIS :

M. Edward BARTOW, professeur à l'Université de l'Etat d'Iowa; Mlle Emma P. CARR, professeur au Mount Holyoke College Massachusetts; MM. John B. EKELEY, professeur à l'Université du Colorado; M. Gulian LANSING, Chief Chemist, Romano-Americana (S. O. Co. N. J.); James F. NORRIS, président de l'*American Chemical Society*, de la *Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research Council;* Walter A. PATRICK, professeur assistant de Chimie, Johns Hopkins University, Baltimore (Maryland); C. L. PARSONS, secrétaire général de l'*American Chemical Society*, Washington D. C.; A. M. PATTERSON, professeur, Antioch College, Yellow Springs (Ohio); Atherton SELDELL, U. S. Hygienic Laboratory, Washington D. C.; Charles P. SMYTH, professeur à la Princeton University; Gérald L. WENDT, doyen de l'Ecole de Chimie et de Physique, Pennsylvania State College.

FRANCE :

MM. Auguste BÉHAL, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris; Marc BRIDEL, secrétaire général de la *Société de Chimie Biologique*, chef de service à l'Hôpital Lariboisière, Paris; BRUNSCHWEIG, délégué de l'Office National des Combustibles liquides de Paris,

André CLAUDE, ingénieur-chimiste, à Rueil; René ETIENNE, vice-président de la *Société de Chimie industrielle*, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, directeur délégué de la Gérance de la Société Solvay et C[ie], Paris; Ernest FOURNEAU, membre de l'Académie de Médecine, chef de Service à l'Institut Pasteur, secrétaire général de la *Société chimique de France*, Paris; H. GAULT, directeur de l'Ecole Nationale du Pétrole, à Strasbourg; Jean GÉRARD, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, secrétaire général de la *Société de Chimie industrielle*, Paris; Albert GRANGER, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris; Victor GRIGNARD, Correspondant de l'Institut, directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle, Lyon; André KLING, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Paris; Charles LORMAND, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France, Paris; Camille MATIGNON, vice-président de la *Société de Chimie Industrielle*, professeur au Collège de France, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie*, Paris; Charles MOUREU, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, président de la *Société Chimique de France*, Paris; Paul SABATIER, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse; Léon WENGER, délégué des gouvernements britannique et français à la Commission anglo-franco-roumaine du Pétrole, Paris; Charles ZIEGLER, membre du Conseil de la *Société de Chimie Industrielle*, Paris.

GRANDE-BRETAGNE :

MM. J.-C. DRUMMOND, professeur, Institute of Physiology, University College, Gower Street, London W. C. I.; C.-S. GIBSON, The Chemical Department, Guy's Hospital Medical School, London S. E. I.; Sir W.-J. POPE, F. R. S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, The University, Cambridge.

GRÈCE :

M. C. ZENGHELIS, recteur de l'Université d'Athènes.

ITALIE :

M. Vittorio AMORETTI, administrateur de la Société pour l'Industrie et le Commerce du Pétrole, Milan; M[me] Marussia BAKUNIN, professeur à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Naples, membre du Conseil central de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, Naples; E. CANTIMORRI, ingénieur, Milan; F. GIORDANI, professeur à l'Ecole Polytechnique de Naples; Giovani GINORI-CONTI, Societa Boracifera di Lardarello; MOLINARI, professeur à l'Ecole Polytechnique de Milan; R. NASINI, membre de la *R. Accademia dei Lincei*, professeur à l'Université de Pise, ancien président de l'*Associazone Italiana di Chimica generale ed applicata*, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, Pise; Edoardo PARODI, ingénieur à la Société des Pétroles et Bitumes, à Rome; L. PARODI DELFINO, vice-président de l'*Associazione Italiana di Chimica gene-*

rale ed applicata, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, Rome; N. Parravano, président de la *Sezione di Roma dell'Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, professeur à l'Université de Rome; L. Rolla, professeur à l'Université de Florence, président de la *Sezione Toscana dell'Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, Florence.

Japon :

M. le Dr Masao Katayama, professeur de Chimie physique à la Faculté de l'Université Impériale de Tokio.

Pays-Bas :

MM. Janssen, sous-directeur de la Raffinerie « Astra-Romana », Ploesti. H. R. Kruyt, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Utrecht, président du *Chemische Raad Van Nederland*.

Pologne :

MM. Jean Bielecki, professeur à l'Ecole Polytechnique de Varsovie; Casimir Funk, ingénieur à Varsovie; Léon Marchlewski, président du *Comité National de Chimie*, professeur à l'Université de Cracovie; Wojciech Swietoslawski, président de la *Société Chimique de Pologne*, professeur à l'Ecole Polytechnique de Varsovie; I. Zawadzki, professeur à l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. C. Andronescu, professeur d'Hygiène à l'Ecole Supérieure d'Agriculture; N. Atanasescu, professeur de Chimie médicale à la Faculté de Médecine de Bucarest; P. Bogdan, professeur de Chimie physique à l'Université de Jassy; D. Catugareanu, professeur à l'Université de Cluj; G. Capsa, ingénieur-chimiste, professeur á l'Ecole Polytechnique de Bucarest; N. Costeanu, professeur de Chimie minérale à l'Université de Cernauti; C. Costachescu, professeur de Chimie minérale à l'Université de Jassy; N. Danalla, professeur de Chimie technologique à l'Université de Bucarest; N. Deleanu, professeur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie de Bucarest; G. Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, secrétaire général du Comité local d'organisation de la 6e Conférence de l'Union, Bucarest; M. Georgescu, professeur de Chimie pharmaceutique à la Faculté de Pharmacie, Bucarest; C. Jarca, directeur de l'Office de la Propriété industrielle à Bucarest; Al. Jonescu, maître de Conférences de Chimie biologique et de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Bucarest; G.-G. Longinescu, professeur de Chimie minérale à l'Université de Bucarest; E. Ludwig, professeur de Chimie à l'Ecole des Hautes Etudes commerciales et industrielles, Bucarest; St. Minovici, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest, président du Comité local d'organisation de la 6e Conférence de l'Union, secrétaire général de la *Société de Chimie de Rou-*

manie; N. MINOVICI, professeur de Médecine légale à l'Université de Cluj; C. MUSCELEANU, membre de la Commission Internationale des Tables de constantes, maître de Conférences de Physique à l'Université de Bucarest; A. OSTROGOVITZ, professeur de Chimie générale à l'Université de Cluj; Cr. OTIN, ingénieur, professeur de Chimie technologique à l'Université de Jassy; A. OBREGEA, professeur de Chimie organique à l'Université de Jassy; N. PAULESCU, professeur à la Faculté de Médecine, Bucarest; Dr PETROVICI, directeur de l'Institut de Chimie de Jassy; D. RADULESCU, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj; Em. SEVERIN, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, Bucarest; G. SPACU, professeur de Chimie minérale à l'Université de Cluj; T. SAIDEL, professeur de Chmie à l'Ecole Supérieure d'Agriculture; D. STAEHELIN, professeur de Chimie technologique et d'Electrochimie à l'Ecole Polytechnique de Bucarest; G. STEFANESCU, directeur du Laboratoire municipal; G. PAMFIL, professeur de Chimie pharmaceutique; P. THOMAS, professeur de Chimie biologique à l'Université de Cluj; I. VINTILESCU, professeur de Chimie à la Faculté de Pharmacie; R. VLADESCU, professeur à la Faculté de Médecine vétérinaire; Al. ZAHARIA, professeur de Chimie agricole à l'Université de Bucarest, président de la *Société de Chimie de Roumanie*; N. ZLOTESCU, directeur du Laboratoire du Service sanitaire.

ROYAUME DES SERBES-CROATES-SLOVÈNES :

MM. Vladimi BRUNETTI, professeur suppléant à la Faculté d'Agriculture de Belgrade; Alexandre LECCO, professeur agrégé à l'Université de Belgrade; Vladimir NJEGOVAN, professeur à la Haute Ecole technique de Zagreb; Marius REBECK, professeur suppléant à l'Université de Ljubljana; Douchan TOMITCH, professeur à la Faculté technique de Belgrade.

TCHÉCOSLOVAQUIE :

MM. J. BARTA, président de la *Société des Produits céramiques*, Havlickovo namesti, Prague; J. KAVAN, vice-président de l'*Union des Industries chimiques de Tchécoslovaquie*, ingénieur-chimiste, Prague; V. VESELY, professeur à l'Ecole Polytechnique de Brno; E. VOTOCEK, ancien président de la *Société Chimique de Tchécoslovaquie*, professeur à l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague.

Les Commissions de la Conférence se réunirent le 23 et le 24 juin. Leurs présidents ou rapporteurs firent au Conseil de l'Union, dans sa dernière séance, un exposé de leurs travaux et soumirent à son approbation les résolutions formulées :

I. — La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie biologique présenta les conclusions suivantes adoptées à l'unanimité :

1° Le nom de *glucoside* est proposé pour désigner les glucides donnant par hydrolyse complète un ou plusieurs glucoses accompagnés ou non d'autres substances;

2° Le groupe des *glucosides* est divisé en *hologlucosides* et *hétéroglucosides*;

3° Les *hologlucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse uniquement des glucoses. — Ce nouveau terme est synonyme du terme actuel *saccharide*;

4° Les *hétéroglucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse un ou plusieurs glucoses accompagnés d'autres substances non glucidiques :

5° Les *hologlucosides* sont divisés en di-tri-tétra-polyglucosides, suivant le nombre des glucoses qu'ils fournissent à l'hydrolyse;

6° L'étude de la classification des protides est reportée à la 7e Conférence où l'on prendra comme base de la discussion la classification anglo-américaine, qui a été déjà étudiée très soigneusement.

II — Le Comité restreint chargé de la préparation de la Conférence Internationale pour la Documentation fit connaître l'état d'avancement de ses travaux. Le programme de la Conférence a été envoyé par le Secrétariat général de l'Union à tous les organismes officiels adhérents.

III. — La Commission des produits purs pour recherches, après avoir pris connaissance du rapport général de son président, estima que l'esprit dans lequel a été établi la première partie du codex des produits purs pour recherches (réactifs analytiques) correspond bien aux *desiderata* formulés par elle à Copenhague. Néanmoins, eu égard au peu de temps dont les délégués ont pu disposer pour étudier les rapports présentés et ses annexes, elle décida que dans le courant de l'année 1926 la première partie du codex des réactifs fera l'objet d'une étude critique de détail par les intéressés qui transmettront leurs observations au président de la Commission, ce qui permettra d'accepter définitivement, à la prochaine Conférence, cette première partie.

Le président de la Commission fut chargé de faire préparer par les soins des différents délégués une deuxième partie du codex, établie avec la même méthode de travail que celle qui a présidé à l'établissement de la première.

La Commission émit, à l'unanimité, le vœu qu'une fois le codex fixé pour les principaux réactifs, la Commission soit chargée également de la revision des méthodes d'analyse appliquées aux produits minéraux industriels faisant l'objet des transactions les plus importantes.

Après avoir examiné la proposition de M. Setlik, tendant à faire étudier et fixer les normes des produits chimiques industriels, la Commission pria l'auteur de bien vouloir en saisir ses différents membres, dans un rapport détaillé, afin qu'une décision suffisamment étudiée puisse intervenir à la prochaine Conférence.

IV. — La Commission des Tables annuelles Internationales de

Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie déposa plusieurs propositions :

a) L'Union prend acte des nouveaux progrès réalisés par le fonds international pour la publication des Tables de Constantes. Elle considère en particulier comme très important le caractère officiel des adhésions des Gouvernements chilien, japonais et suisse et l'inscription dans les budgets de ces pays des cotisations correspondantes.

b) L'Union estime qu'il serait extrêmement désirable de donner au Comité des Tables annuelles le maximum de sécurité. La solution idéale serait que les adhésions de tous les pays fussent données sous une forme officielle. L'Union rappelle, à cette occasion, que l'existence du Comité a été reconnue officiellement en 1909. La création du Comité par le Congrès International de Chimie pure et appliquée, réuni à Londres à cette époque, a été, en effet, notifiée par le Gouvernement anglais à tous les pays représentés au Congrès.

c) L'Union demande par suite, au Conseil International de recherches, de provoquer la réunion d'une Conférence internationale dans laquelle un statut définitif du Comité des Tables annuelles serait établi et les adhésions au fonds international officiellement enregistrées.

En ce qui concerne cette dernière proposition de la Commission internationale des Tables de Constantes, le secrétaire général fit remarquer que la Conférence internationale pour la documentation doit être convoquée bientôt et qu'il serait opportun, pour arriver à une coordination des efforts, d'attendre ses résultats avant de réunir une autre Conférence.

V. — La Commission des combustibles solides émit ces divers vœux :

1° La Commission, heureuse de constater l'importance du travail de documentation très intéressant effectué par son rapporteur, M. Huybrechts, souhaite que dans le courant de l'année qui va suivre, des compléments éventuels de cette documentation soient présentés au rapporteur qui les adjoindra à un rapport d'ensemble devant être préparé pour la prochaine Conférence;

2° La Commission, désirant poursuivre l'exécution du programme élaboré à Copenhague, considérant que l'étude commencée par le rapporteur relativement au dosage de l'humidité dans les charbons représente bien dans son esprit ce qu'elle désire, souhaite qu'un travail analogue soit entrepris dans les différents pays et que les résultats fassent l'objet d'un rapport qui sera présenté à la prochaine Conférence;

3° Il est hautement désirable que les membres délégués à la Commission le soient d'une manière permanente pour pouvoir être prévenus suffisamment à l'avance de l'état des questions qui doivent être traitées aux Conférences ultérieures et apporter à leur discussion toute la documentation nécessaire.

VI. — La Commission des combustibles liquides examina le vœu présenté l'année dernière à Copenhague au sujet de la classification des combustibles liquides en différents groupes caractérisés par deux propriétés au moins. Elle se rallia, à l'unanimité, au projet de classification présenté par M. GANÉ et demanda aux délégués des différents pays de présenter pour 1926 leurs observations de détail sur les limites proposées par M. GANÉ pour chaque catégorie.

En ce qui concerne la classification des combustibles liquides d'après leur utilisation, la Commission reconnut le grand intérêt que présenterait une classification ainsi établie; mais en raison des difficultés pratiques de réalisation, elle estima qu'il serait désirable, avant de se prononcer définitivement, d'examiner un projet concret.

La Commission demanda à M. GANÉ de bien vouloir se charger, pour la réunion prochaine, du rapport général, tant sur la question de la nomenclature, que sur la question des méthodes d'analyse.

VII. — La Commission des produits céramiques décida de faire imprimer et distribuer le rapport de M. GRANGER sur l'analyse chimique et rationnelle des matières argileuses, qui exprime de la manière la plus complète l'opinion scientifique de la Commission. En ce qui concerne la technique à suivre, la Commission fera également imprimer le rapport présenté par M. C. CAPSA. M. BARTA présentera une description détaillée de la méthode dont il a communiqué le principe.

MM. BARTA et GRANGER remirent chacun un rapport sur la situation de l'industrie céramique en Tchécoslovaquie et en France, répondant ainsi au vœu exprimé l'an dernier à la Conférence de Copenhague.

La *Société céramique Tchécoslovaque* a fait parvenir à la Commission deux autres rapports : l'un ayant trait à l'emploi du kaolin de Sedlice comme matière première kaolinique, étalon; l'autre concernant l'établissement d'une carte des matières premières d'ordre céramique en Tchécoslovaquie. La Commission fut d'avis de les faire publier.

La Commission mit à l'ordre du jour de la prochaine Conférence l'adoption d'une méthode standard pour l'analyse chimique des matières premières et spécialement des argiles.

Elle accepta la proposition de l'examen d'une méthode de nomenclature des produits céramiques proposée par la *Société céramique Tchécoslovaque*.

VIII. — La Commission de Bromatologie termina ses travaux en concluant que l'étude des antiseptiques, autres que l'acide borique qui ont été acceptés en principe, à savoir : acide benzoïque et ses sels, anhydride sulfureux et ses sels dérivés, soit continuée au point de vue des doses limites, de leur action sur les aliments et sur les vitamines, en vue de soumettre à la prochaine Conférence une étude complète pour décision.

La Commission, sur la demande de M. ORLA JENSEN, accepta, en principe, d'examiner aussi la question de l'utilisation des nitrates

et émit le vœu que des recherches du même ordre soient faites pour ces produits et soumises à l'examen de la Commission.

IX. — La Commission de la propriété scientifique et industrielle constata qu'aucune opposition de principe n'existait entre les rapports déposés par MM. Donker Duyvis, Hauser et Vondracek. Dans l'intérêt de son travail futur elle émit le vœu que, pour la prochaine Conférence, chaque délégué effectue une enquête et rédige un rapport, aussi complet que possible, sur l'ensemble des efforts des organismes, ainsi que sur les publications concernant la protection de la propriété scientifique et industrielle.

X. — La Commission d'hygiène industrielle après discussion des rapports présentés décida, comme elle l'avait fait depuis 3 ans, de communiquer ses travaux à la Société des Nations (Bureau du Travail).

La Commission insista auprès du chef de la délégation de chaque Nation pour qu'un rapporteur soit désigné assez tôt et que les rapports soient envoyés avant le 1er mai de chaque année. Lorsqu'une nation ne pourra fournir de rapport, elle devra aviser le Secrétariat Général de l'Union avant cette date.

La Commission mit à l'ordre du jour de sa prochaine session l'épuration chimique et biologique des eaux résiduaires industrielles, ainsi que la répercussion que peuvent avoir les eaux résiduaires industrielles sur l'épuration biologique des eaux d'égouts.

Toutes ces propositions des Commissions, sous réserve des observations faites, furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'Union.

Indépendamment des conclusions des diverses Commissions, le Conseil avait à se prononcer sur la revision des Statuts de l'Union conformément aux décisions prises à Copenhague. Le Comité restreint chargé d'étudier la question et de présenter un projet complet de Statuts revisés n'ayant pas terminé ses travaux, le Conseil reporta à la Conférence suivante l'examen des modifications à apporter aux Statuts.

Au cours de la dernière Conférence, le Conseil avait décidé d'inscrire à l'ordre du jour de sa session de 1925 cette résolution :

« L'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée émet le vœu que le Conseil international de Recherches modifie ses Statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les Unions affiliées au Conseil international des Recherches. »

L'examen de cette résolution donna lieu à un échange de vues entre les diverses délégations. Trois tendances se manifestèrent : la première contre tout changement des Statuts du Conseil international de Recherches ; la deuxième pour le vote de la résolution inscrite à l'ordre du jour ; la troisième pour le vote de cette même résolution mais en supprimant le critérium de la Société des Nations, dans le but de permettre aux Nations qui n'en font pas partie d'être admises, après vote, au Conseil international de Recherches et éventuellement aux Unions qui en dépendent.

A la suite d'un débat assez long et d'un vote préliminaire sur l'opportunité de faire modifier les Statuts du Conseil international de Recherches, la résolution inscrite l'année dernière à l'ordre du jour de la présente Conférence fut votée à l'unanimité.

Conformément aux Statuts, le Conseil avait à procéder à l'élection de son Bureau et à la nomination des membres des Commissions permanentes pour une période de trois années.

Furent élus par acclamations :

Président : M. Ernst COHEN (Pays-Bas);

Vice-Présidents : MM. Gabriel BERTRAND (France);
Stephen MINOVICI (Roumanie);
Raffaelo NASINI (Italie);
James F. NORRIS (Etats-Unis);
Amé PICTET (Suisse);
Frédéric SWARTS (Belgique).

Secrétaire général : M. Jean GÉRARD (France).

Le Conseil nomma ensuite les membres de la Commission des Finances, de la Commission des éléments chimiques, ainsi que des Comités de travail de réforme de la nomenclature de Chimie inorganique, de Chimie organique, de Chimie biologique; du Comité d'établissement d'un étalon thermo-chimique et du Comité des symboles physico-chimiques.

Il ratifia les désignations faites par les organismes officiels adhérents pour les Commissions de réforme de la Nomenclature de Chimie inorganique, de Chimie organique et de Chimie biologique; et pour les Commissions de Documentation, des étalons physico-chimiques, des produits purs pour recherches, des Tables de constantes, des combustibles solides, des combustibles liquides et gazeux, des produits céramiques, de bromatologie, de la propriété scientifique et industrielle, d'hygiène industrielle.

La Belgique avait manifesté le désir que l'Union étudie la meilleure méthode de conservation des papiers et encres des archives, et la Roumanie avait émis le vœu que l'Union s'occupât des questions de Chimie agricole. Il fut décidé de charger de l'étude de ces deux questions les sections intéressées du *Comité consultatif de l'Union* où sont déjà représentés un certain nombre de pays. Ce Comité, formé d'autant de sections qu'il y a de branches différentes dans la Chimie pure et appliquée, n'a pas encore fonctionné. Ses travaux peuvent aboutir à des résultats importants au point de vue de la poursuite en commun de certaines recherches d'intérêt international, de l'unification des méthodes d'examen et d'analyse, du classement type et du conditionnement des matières premières et des produits manufacturés, de la standardisation technique.

Le Conseil avait enfin à choisir le siège de la 7[e] Conférence de l'Union. La délégation américaine renouvela l'invitation déposée les années précédentes. Les Etats-Unis devant commémorer, en 1926, le 150[e] anniversaire de leur indépendance et l'*American Che-*

mical Society le cinquantenaire de sa fondation, elle fit valoir qu'il ne peut être d'occasion meilleure pour les chimistes européens de prendre contact avec leurs collègues de ce pays. Son invitation fut acceptée à l'unanimité.

La Conférence annuelle de l'Union se tiendra, en 1926, à Washington, au mois de septembre; mais l'éloignement des Etats-Unis pouvant empêcher un grand nombre de membres des Commissions de prendre part à la session, le Conseil décida qu'elles ne s'y réuniraient pas, qu'aucune question nécessitant un vote ne serait inscrite à son propre ordre du jour et que la Conférence consisterait surtout en de grands débats d'ordre scientifique sur des questions d'actualité.

Deux sujets importants furent déjà traités cette année : « Le problème de l'azote », par M. F. Giordani, professeur à l'Ecole Polytechnique de Naples; « Les relations entre la constitution chimique des corps et leurs propriétés physiologiques », par M. E. Fourneau, membre de l'Académie de Médecine, chef de Service à l'Institut Pasteur. Leur audition, suivie pour le premier de ces sujets d'une discussion tout à fait intéressante, compléta d'une manière très heureuse les travaux des Commissions de la 6e Conférence Internationale de la Chimie.

L'accueil que fit la Roumanie aux délégués étrangers restera inoubliable. Bucarest s'était parée d'oriflammes et de drapeaux, et les réceptions se succédèrent matin et soir avec une grâce et une somptuosité admirables.

Leurs Majestés le Roi et la Reine invitèrent le Président, le Secrétaire général de l'Union et les chefs des diverses délégations à un déjeuner au Palais de Pelesh à Sinaia.

Les excursions qu'avait préparées le Comité local et qui se rapportaient pour la majeure partie à l'exploitation des combustibles gazeux ou liquides furent des plus intéressantes.

Les visites aux sources de méthane (sondes de Saros), leurs captations, leur adduction et leur utilisation, surtout pour le chauffage, sont des plus intéressantes. Cet emploi a créé en Roumanie diverses industries : fabriques de vitres et de bouteilles, émaillage des métaux avec soudure autogène, fabrication de l'azote par combustion théorique du gaz méthane dans l'air au moyen des fours Borsig, celle du carbure de calcium au moyen de l'électricité fournie par la combustion du gaz méthane, la cyanamide, l'ammoniaque, le carbonate de soude, etc.

La visite des chantiers de pétrole de Campina, de la raffinerie de Steana Romana, complétèrent l'excursion dans le domaine des combustibles; enfin l'excursion aux mines de sel de Slanic, dont l'exploitation en galeries immenses mérite d'arrêter l'attention des visiteurs.

Une excursion à Constantinople à bord de la *Princesse-Marie*, bateau frêté spécialement pour la Conférence, termina les réunions.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 NOVEMBRE 1925.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. W. RODIONOW, N. PRILEJAIEFF, D. ZAVRIEFF, A. M. PATTERSON, TARADOIRE, L. C. J. FREYSSINGE, J. J. AWAD, K. ONO, ANDRY-BOURGEOIS, ROLLAND, R. ROUGIER, C. L. BUTLER, J. R. ROBERSTON, Mlle PLATKOWSKY.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. BOTER, 4, rue Alphonse-Brault, à Choisy-le-Roy;
M. FÉRAL, 22, avenue du Président-Wilson, à Choisy-le-Roi;
M. WORMSER, 8, avenue du Parc-Montsouris, Paris, 14e;
M. SAUVAGE, 76, rue des Gravilliers, Paris, 3e;
M. MARICHAL, 11, avenue de Paris, à Sceaux;
M. PIRONNINT, 72, avenue d'Orléans, Paris, 14e;
M. KRUFT, 5, rue Capri, Paris, 12e;
J. ABOULENC, 8, rue Alphonse-Brault, à Choisy-le-Roi;

présentés par MM. C. POULENC et E. FOURNEAU.

M. V. MÉROBIAN, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, 29-31, rue Philippe-de-Girard, à Paris; présenté par MM. CH. MOUREU et R. DELANGE.

Mlle Marguerite CRAEN, docteur ès sciences, chimiste à la Compagnie Liebig, 223, rue Masui, à Bruxelles; presentée par MM. CHAVANNE et WUYTS.

L'INSTITUT DE CHIMIE DE STRASBOURG, présenté par MM P. TH. MÜLLER et E. FOURNEAU.

Les α alcoxybenzalacétophénones.

MM. DUFRAISSE et CHAUX, continuant l'étude de l'influence des substituants, de part et d'autre de la liaison éthylénique, dans la benzalacétophénone : C^6H^5-CH=CH-CO-C^6H^5 au point de vue de la formation des isomères stéréochimiques, décrivent un mode de

préparation des α-alcoxybenzalacétophénones : $C^6H^5-CH=C(OR)-COC^6H^5$.

Cette méthode qui est une extension de la réaction de Claisen, consiste dans l'action de la benzaldéhyde sur les ω-alcoxyacétophénones $RO-CH^2-CO-C^6H^5$ en présence de méthylate de sodium. Il a été préparé le dérivé méthoxylé ($R=CH^3$) P. F. 33-35°,5 et le dérivé éthoxylé ($R=C^2H^5$) P. F. 34-34°,5. La recherche des isomères stéréochimiques a été faite systématiquement pour chacun de ces composés : dans les deux cas elle a montré qu'il se forme à peu près exclusivement un seul isomère, tout comme dans le cas de la benzalacétophénone. Des essais d'isomérisation ont été également effectués.

La constitution des corps précédents a été établie ; 1° par le mode de formation; 2° par l'hydrolyse, qui conduit au phénylbenzylglyoxal $C^6H^5-CH^2-CO-CO-C^6H^5$ (P. F. 90°) ; 3° par l'hydrolyse du dérivé dibromé qui donne l'α-bromophénylbenzylglyoxal : $C^6H^5-CHBr-CO-CO-C^6H^5$ (P. F. 63°) ; 4° par la scission qui fournit l'ω-éthoxystyrolène.

Sur l'emploi du cupferron pour la séparation du titane, du niobium, du tantale, du zirconium et du celtium.

M. H. Pied expose l'intérêt analytique des complexes oxaliques, tartriques ou oxalotartriques de ces éléments. Les solutions tartriques et oxalotartriques ne sont précipitées par aucun réactif connu, à l'exception du cupferron qui fournit une précipitation quantitative en présence d'un certain excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique (5 à 10 0/0 environ).

Ces faits lui ont permis d'établir une nouvelle méthode d'analyse (1) qui s'applique en particulier à de nombreux minéraux, tels que tantalite, columbite, ihnénorutile-struvérite, bétafite, euxénite.

En solution à la fois oxalique (ou tartrique) et sulfurique, le cupferron fournit une précipitation fractionnée; l'ordre de précipitation étant : Ti-Zn-Ct-Nb.

Les concentrations qui ont donné les meilleurs résultats sont les suivantes : 2 à 3 0/0 d'acide oxalique et 5 0/0 d'acide sulfurique.

De nombreuses applications de ce fait sont possibles, notamment l'obtention de ces éléments à un grand état de pureté. Deux points particuliers ont été développés :

Le *fractionnement d'un mélange zinconium-celtium-titane*, qui a permis d'obtenir du *celtium* exempt de titane et ne contenant plus que quelques millièmes de zirconium.

La *séparation analytique du niobium d'avec le titane*, la couleur jaune vif du précipité de titane servant d'indicateur coloré.

(1) H. Pied. *C. R.*, (3 novembre 1924), t. 179, p. 897. — *Bull. Soc. min.*, (novembre 1924), t. 48, p. 177-178. — *Congrès des Sociétés savantes*, 15 avril 1925, sous presse.

Il est recommandé d'ajouter le cupferron goutte à goutte et par intervalle, et d'agiter énergiquement.

Seuls les précipités franchement jaunes seront considérés comme du titane pur; de faibles quantités de titane se trouveront alors dans le précipité de niobium et y seront dosées colorimétriquement par l'eau oxygénée, réaction très sensible qui donne des résultats précis dans le cas de faibles teneurs en titane.

Sur divers états de l'oxyde de glucinium.

M. Copaux présente les observations qu'ils a faites, en commun avec M. Matignon.

Les courbes des pertes de poids en fonction de la température de corps facilement décomposables, comme le carbonate basique ou l'hydroxyde de glucinium, montrent que leur décomposition s'accomplit en deux temps; elle est rapide et massive jusqu'à 600° environ, puis devient lente et faible, mais très mesurable, depuis 650° jusqu'à 1100°, où elle prend fin. Dans cet intervalle de 650° à 1100°, les propriétés de l'oxyde changent : sa densité s'élève de 2,87 à 3,01 et sa vitesse de dissolution dans l'acide fluorhydrique à 30 0/0, mesurée dans des conditions toutes semblables varie de 2,5 minutes à 25 minutes.

La chaleur de dissolution dans le même réactif est en moyenne de 22 calories pour la glucine cuite à 750-800°, et de 22,2 calories pour l'oxyde cuit à 1100°.

Le changement accusé par ces différences est progressif; de 500 à 1100° on s'en est assuré en mesurant les vitesses d'échauffement de deux échantillons de glucine, l'un cuit préalablement à 700° seulement et non encore évolué, l'autre, cuit à 1100° et devenu inerte; la première courbe est continue, comme la seconde, et sans points singuliers. Il est cependant imprévu que la chaleur de dissolution la plus faible appartienne à l'oxyde le moins calciné, mais il faut considérer que les deux sortes d'oxyde ne sont pas simplement dimorphes entre elles et que la transformation de l'une en l'autre se complique d'une perte d'eau; si la déshydratation proprement dite absorbe plus de chaleur que n'en dégage le changement d'état, le contenu d'énergie le plus grand doit être dans l'oxyde le plus calciné.

M. Copaux présente ensuite deux objets en bakelite transparente de fabrication américaine, un gobelet de 300 cc. et une burette graduée à robinet, qui lui ont rendu service dans la manipulation volumétrique de l'acide fluorhydrique.

Il dépose une note de M. Raymond Hocart sur l'*hydrogénation catalytique à distance*, c'est-à-dire sur le surcroît temporaire d'activité que l'hydrogène acquerrait, au dire de certains auteurs, par simple passage sur du platine divisé. Des doutes avaient été émis sur la réalité de ce phénomène, dans un mémoire antérieur de MM. Copaux, Perpérot et Hocart (*Bull. Soc. Ch.*, janvier 1925).

M. Hocart les confirme ; ses expériences, étendues à une vingtaine de métaux très divisés, n'ont révélé en aucun cas un abaissement notable et certain du point de réduction de l'oxyde de cuivre, exposé dans l'hydrogène au voisinage immédiat de ces divers catalyseurs.

Action du gaz ammoniac sur les chlorures de phosphore.

M. H. Perpérot a montré que le gaz ammoniac sec réagit sur les chlorures de phosphore suivant la règle générale applicable aux chlorures d'acides, et que les produits primaires de cette réaction sont bien des amines qui, jusqu'à présent, n'avaient pas été nettement mises en évidence.

En dissolvant les chlorures de phosphore et l'ammoniac dans du CCl^4, il a déterminé par l'emploi d'une méthode de dosage volumétrique les formules des composés obtenus avec les différents chlorures de phosphore. Ces formules sont respectivement $PCl^5 10 NH^3$; $PCl^3 6 NH^3$ et $POCl^3 6 NH^3$.

L'auteur a suivi la décomposition de ces différents produits sous l'influence de la chaleur et avec les observations de température et de temps, a tracé des courbes qui présentent un palier plus ou moins net à 310°, température de sublimation de NH^4Cl. Dans le but d'isoler l'amine il a effectué l'épuisement des produits primitifs par l'ammoniac liquide.

Des résultats qu'il a obtenus, il conclut qu'il doit se former d'abord un composé d'addition, qui se décompose ensuite plus ou moins facilement pour donner un mélange de l'amine et de chlorhydrate d'ammoniac, si bien que les équations de réactions seraient :

$$PCl^n + 2n NH^3 \rightarrow PCl^n 2n NH^3 \rightarrow P(NH^2)^n + n NH^4Cl$$

Sur la loi du « rapport des tangentes » aux courbes de solubilité.

M. Mondain-Monval dépose la note suivante :

Dans un mémoire qu'ils ont récemment publié sur les propriétés éniautiotropes du nitrate d'ammonium *(Zeit. phys. Chem.*, t. **117**, p. 143; 1925) MM. Cohen et Bredée ont critiqué la vérification expérimentale, que j'avais effectuée il y a deux années et présentée depuis à la Société Chimique, de la loi du « rapport des tangentes » aux courbes de solubilité, en l'appliquant au point de transition à 32° du nitrate d'ammonium. Répétant mes expériences, ces auteurs ont trouvé des résultats en concordance quasi parfaite avec les miens. Mais leur critique porte sur ce fait qu'interprétant mes résultats et que traduisant mes données expérimentales de solubilité par une formule linéaire, ils trouvent, au moyen de cette formule, pour rapport des tangentes une valeur plus faible que celle que j'avais donnée et que la leur propre. Il m'est facile de montrer d'abord que mes deux branches de courbes de solubilité ne sont pas assimilables *en leur totalité* à deux segments de droite

comme l'ont supposé MM. Cohen et Brédée; ensuite, que les deux équations linéaires dont ils ont fait choix sont pourvues de coefficients tels que les droites représentatives passent bien, à la vérité, par mes points expérimentaux éloignés du point de transition, mais que s'écartant peu à peu de mes courbes, elles ne coïncident plus avec les points expérimentaux voisins du point de transition par lequel elles ne passent même pas et avec lequel au contraire elles présentent leur écart maximum. Toutes propriétés qui, pour des tangentes menées par ce point, laissent à désirer.

Il en résulte que l'écart signalé par MM. Cohen et Bredée entre leurs recherches et les miennes, n'est dû qu'à l'interprétation défectueuse qu'ils ont faite de mes mesures expérimentales, leurs déterminations et les miennes étant au contraire en parfaite concordance, ce qui aurait du les éclairer. Leurs recherches ne font que renforcer mes conclusions et montrer que la limite d'erreur que j'avais indiquée ne péchait que par excès, mais ma vérification première de la loi du « rapport des tangentes » conserve toute sa valeur.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 11 DÉCEMBRE 1925.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. BOYER, FÉRAL, WORMSER, SAUVAGE, MARÉCHAL, PIRONNINT, KRUFT, ABOULENC, MÉROBIAN, Mlle CRAEN, l'INSTITUT CHIMIQUE DE STRASBOURG.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. P. LEMAY, pharmacien de 1re classe, D^r^ de l'Université, présenté par MM. BOULANGER et BRIDEL.

MM. Christian BORREL et Henri LE BIHAN, préparateurs à l'Insti. chimique, 1, rue Grandville, à Nancy;

présentés par MM. GUNTZ et CORNUBERT.

M. BRODSKY, professeur à l'Institut de l'Instruction publique, École des Mines, à Ekaterinoslav.

MM. G. EINHORN, A. KIPRIANOFF, I. BERKMANN, N. MILOSLAVSKI, K. STACHORSKY, Mme S. SANDOMIRSKY, chimistes à l'Institut des Sciences appliquées, rue Vétérinaire, à Karkoff;

présentés par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

L'USINE DE LA SOCIÉTÉ BOZEL-MALÉTRA, à Cuise-Lamotte (Oise), présentée par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU.

M. le Dr G. FLORENCE, professeur agrégé à la Faculté de Méde-

cine, 37, quai St-Vincent, à Lyon, présenté par MM. HUGOUNENQ et MOREL.

M. G. AUSTERWEIL, chef de Laboratoire à la Cie Landaise de la Gemme et de ses dérivés, 113, Bd Jean-Jaurès, à Boulogne-sur-Seine. présenté par M. FRÉJAQUES et Mlle PETROVICI.

Mlles Marguerite CASATI et Clotilde DUPUY; MM. Edouard ARMANET, Albert BELGRAS, Florentin BIDAUD. BISSON. Louis CLOUZEAU, Emile COTTET. Robert DESPOIX, Louis GONNARD, Pierre HERMANN, Léon KLEES. Jean LAGET. Jacques MEYER, Henri NIOGRET, Félix PIREYRE. Pierre TILLET, Alphonse TISSOT. Paul de VALOIS, chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône.

La COMPANHIA CHIMICA RHODIA BRASILEIRA, à Sao-Paulo (Brésil), filiale de la Société chimique des Usines du Rhône;

présentés par MM. GRILLET et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Notes ptéridologiques, du prince Bonaparte.

M. le Président fait part dans les termes suivants de la mort de notre collègue L.-J. SIMON :

Messieurs,

J'ai le profond regret d'annoncer à la Société chimique la mort de de M. Louis-Jacques SIMON, Professeur de Chimie organique au Museum national d'Histoire naturelle. Depuis longtemps miné par une cruelle maladie, il s'était brusquement décidé à courir les risques d'une intervention chirurgicale. Elle lui a été fatale. Conformément à ses dernières volontés, ses obsèques ont eu lieu dans l'intimité la plus stricte.

L.-J. Simon était né le 1er décembre 1867, à Rio de Janeiro, de parents français. Il fit ses études à Paris, au Collège Chaptal. Entré à l'Ecole Normale supérieure en 1887, il en était sorti en 1890. Successivement préparateur, chef des travaux et maître de Conférences adjoint à la Faculté des Sciences, il fut en même temps Sous-Directeur du Laboratoire d'études chimiques à l'Ecole Normale supérieure. Il fut aussi longtemps Professeur à l'Ecole normale de Saint-Cloud. C'est en 1919, qu'il fut nommé Professeur au Museum.

Il laisse une œuvre importante. Nous lui devons de délicates recherches sur l'acide pyruvique et ses dérivés, sur l'acide glyoxylique et sur l'éther oxalacétique. L'étude de l'acide pyruvique l'amena à étudier de plus près certaines questions se rattachant à la stéréoisomérie de l'azote et à celle du carbone. On lui doit, en outre, diverses recherches sur les uréides et sur la synthèse des dérivés quinoléiques En chimie analytique, il découvrit une série de réactions nouvelles et imagina plusieurs méthodes permettant de caractériser ou de doser un certain nombre de composés organiques ou minéraux.

De 1915 à 1919 il avait groupé, dans le laboratoire de recherches

chimiques de l'École Normale, une petite phalange de chercheurs qui firent, sous sa direction, œuvre hautement utile pour la défense nationale.

Depuis qu'il occupait la chaire de chimie organique du Museum, il avait su faire de son laboratoire un centre d'études fort actif. Entre autres travaux, il avait étudié l'oxydation des composés organiques par l'air, par l'oxygène, par le mélange sulfochromique et par le réactif argentico-sulfo-chromique.

Il venait d'être nommé officier de la Légion d'honneur. Sa laborieuse carrière ne fut couronnée qu'assez tard. Sa fin prématurée nous prive d'un savant en pleine production, qui aurait encore largement contribué au bon renom de la chimie française.

M. le Secrétaire général fait connaître que la Direction des affaires politiques et commerciales du ministère des Affaires étrangères l'a informé que M. Pedro Arenales, Doyen de la Faculté de Sciences naturelles et de Pharmacie du Guatemala, désire engager un chimiste expert, très versé dans les matières suivantes : analyse des denrées alimentaires, analyses toxicologiques (chimie légale), analyses de minéraux et terres, analyses de chimie pathologique. Un contrat serait signé pour deux ou cinq ans.

Preuves expérimentales de l'existence des doubles liaisons semi-polaires.

M. Martin-Thomas Lowry expose diverses vérifications de son hypothèse des doubles liaisons semi-polaires : 1° celles résultant de la considération du parachor de Sugden ; 2° celles fournies par l'existence de l'activité optique dans certains composés du type $CH^3.C^6H^4.SO.OC^2H^5$, ce qui implique l'existence d'une liaison semi-polaire $> \overset{+}{S} - \overset{-}{O}$. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

A la suite de cette communication, nue discussion a lieu à laquelle prennent part MM. Dufraisse et Mauguin.

Sur la préparation du fluor.

MM. Lebeau et Damiens ont réussi à préparer facilement et économiquement le fluor par l'électrolyse d'un fluorhydrate de fluorure alcalin fusible entre 0 et 100°. Le sel de potassium $KF.3HF$, dont le point de fusion est voisin de 50° peut être utilisé.

Le récipient contenant l'électrolyte, en cuivre ou en nickel, sert de cathode. L'anode placée suivant l'axe d'une bouteille en cuivre est une tige de nickel. La bouteille de cuivre, perforée latéralement à sa partie inférieure, est rendue isolante par un enduit de fluorure de cuivre produit électriquement. Elle porte à son épaulement un tube de dégagement servant au départ du fluor.

On obtient ainsi, comme dans le procédé de Moissan, du fluor pur, alors que les diverses préparations décrites dans ces dernières années, dans lesquelles on électrolyse les fluorhydrates de fluorure

KF.HF ou NaF HF avec une anode en graphite et à une température supérieure à 200°, fournissent toujours un gaz mélangé de proportions variables de fluorures de carbone

Sur une méthode permettant de suivre, au moyen des rayons X, la marche de certaines réactions chimiques. — I. Oxydation des acides gras non saturés.

M. J.-J. Trillat rappelle d'abord (1) que les acides gras et un grand nombre d'autres corps organiques à longue chaîne, sont susceptibles de s'orienter quand on les fond ou on les presse sur une lame de verre et donnent d'excellents spectres de rayons X, par la méthode du cristal tournant. Ces spectres montrent que la longueur des molécules de ces corps s'accroît d'une quantité constante avec le nombre des atomes de carbone de la chaîne.

L'attaque des lames métalliques par les acides gras, accompagnée de la formation d'un sel, a permis à l'auteur d'étendre cette loi aux savons métalliques et d'étudier ainsi les acides même liquides. C'est sur cette remarque qu'est basé le présent travail.

Si l'on place une ou deux gouttes d'acide gras non saturé sur une lame de Pb. on constate que la couche formée s'épaissit et finit par devenir solide; c'est le phénomène de siccativation. En prenant des radiographies successives en fonction du temps, on peut mettre en évidence des séries de spectres différents correspondant aux différentes étapes de l'oxydation.

Ces spectres prouvent que les acides gras étudiés (oléique, linoléique et linolénique, 1, 2 et 3 doubles liaisons) fixent les molécules d'oxygène successivement sur chacune de leurs doubles liaisons. Cette fixation s'accompagne d'un allongement de la molécule qui est le même pour tous les acides examinés, ce qui prouve que c'est toujours la même quantité d'oxygène qui se fixe sur chaque double liaison. A mesure que l'oxydation se poursuit, la molécule devient de plus en plus longue, et, par suite, de plus en plus instable : il arrive un moment où l'édifice se brise et se polymérise. Les spectrographies permettent de suivre et de montrer sur des clichés ces différentes transformations, et de fournir ainsi une explication du phénomène du durcissement des peintures.

Cette méthode constitue le premier exemple de réactions étudiées directement par la spectrographie X, en matérialisant sur des clichés la marche « in situ » des transformations moléculaires.

Autres applications. — I. L'auteur indique une autre application de cette méthode relative au phénomène de la lubréfaction.

Le graissage serait dû, d'après les dernières conceptions (Bragg) à une structure stratifiée du lubréfiant; les feuillets d'égale épaisseur (mono ou bimoléculaire) glissent les uns sur les autres, par suite de la faible adhérence des terminaisons moléculaires. Après avoir montré que les triglycérides (trilaurine, trimyristine, tripalmitine, tristéarine) sont susceptibles d'acquérir par la pression une telle structure, l'auteur a pu mettre également cette formation en

(1) Voir communication à la Société Chimique, 10 juillet 1925.

évidence dans le cas de véritables graisses de graissage interposées entre des pièces métalliques en mouvement.

Par suite du frottement et de la pression des pièces en contact les graisses prennent donc un état stratifié, décelable aux rayons X, et qui est l'origine du phénomène de lubréfaction.

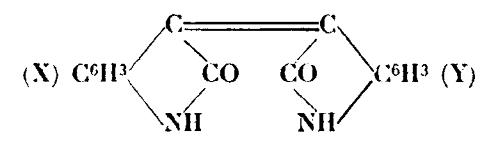
Le cas des huiles liquides est beaucoup plus difficile à traiter, cependant les premiers résultats semblent aussi prouver l'apparition de couches de glissement parallèles aux surfaces en contact.

II. La méthode spectrographique peut être appliquée à l'analyse qualitative rapide des mélanges d'acides gras ou de graisses. Moyennant certaines précautions, on peut en quelques minutes obtenir des spectres où se trouvent les raies de chacun des constituants, qu'il suffit de pointer et d'identifier; cette méthode est susceptible de rendre des services dans l'industrie des corps gras.

A la suite de cette communication, MM. E. André, Job et Dubrisay prennent la parole.

Méthyl et diméthylisoindigotines.

M. Wahl communique le résultat des recherches entreprises avec M. Faivret dans le but de préparer des isoindigotines substituées dans les deux noyaux, et de formule générale :



X et Y pouvant être identiques ou différents. Lorsque X ou Y = H, on obtient les dérivés substitués dans un seul noyau, dont quelques-uns ont déjà été préparés en condensant l'oxindol avec les isatines bromées, nitrosées, etc. (1). Voulant préparer les dérivés les plus simples, les diméthylisoindigotines, les auteurs ont pensé obtenir les méthyloxindols, dont un seul est connu (2), en appliquant aux méthylisatines la méthode de Marschalk (3), qui consiste à réduire successivement l'isatine en dioxindol puis en oxindol. Les méthyl-5 et méthyl-7 isatines nécessaires ont été préparées par synthèse, suivant Sandmeyer (4), au moyen des *o* et *p*-toluidines, le chloral et l'hydroxylamine. Mais s'il est facile d'obtenir, avec l'hydrosulfite, *les méthyl-5 et méthyl-7-dioxindols* (dont le premier a déjà été décrit par Martinet (5), F respectivement à 210° et 212°, il n'a pas été possible d'isoler les méthyloxindols *purs* parmi les produits de réduction des méthyldioxindols.

Les auteurs ont alors tenté la réduction des isatines par l'hydro-

(1) Wahl et Bagard, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 335.
(2) Reissert, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 393.
(3) Marschalk, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1475.
(4) Sandmeyer, *Helvetica*, 1919, t. **2**, p. 234.
(5) Martinet, *Ann. chim. et phys.*, 1915, t. **2**, p. 90.

gène et le noir de platine, suivant Willstaetter, et ont constaté que l'isatine et la méthyl-5-isatine fixent H^2 pour 2 molécules en se transformant en isatide caractérisée par son dérivé tétracétylé, F. 221° et en *diméthyl-5.5'-isatyde*. La méthyl-7-isatine n'absorbe pas d'hydrogène.

Dans l'impossibilité de préparer les méthyloxindols, MM. Wahl et Faivret ont alors songé à généraliser la réaction de Laurent qui, au départ de disulfisatyde, lui a fourni l'indine identique avec l'isoindigotine. Cette identité qui fut établie par Wahl et Hansen (1), il y a plusieurs années, vient de l'être à nouveau par Sander (2), qui n'avait pas connaissance des travaux antérieurs. La réaction de Laurent, appliquée aux diméthyldisulfisatydes, devait fournir les diméthylisoindigotines. On obtient les diméthyldisulfisatydes en traitant les méthylisatines par H^2S; aussi bien la diméthyl-5.5'-disulfisatyde que son isomère 7.7' diméthylé n'ont pu être recristallisées (la disulfisatyde, d'ailleurs, est dans le même cas). Traitées par la soude ou le carbonate de sodium elles fournissent les diméthylisoindigotines, mais dans le cas de la diméthyl-7.7'-disulfisatyde le colorant est difficile à purifier. Il a été caractérisé par son *acide disulfonique*, dont les sels sont cristallisés. *Sel de Na* $+ 6H^2O$; *sel de K* $+ 4H^2O$; *sel de Ba* $+ 4H^2O$; sel d'Ag $+ 5H^2O$.

Mais on a trouvé depuis que la pyridine fournit un dédoublement plus régulier, il suffit de chauffer la disulfisatyde avec la pyridine pour voir le liquide incolore rougir et laisser déposer des cristaux d'isoindigotine et des cristaux de soufre. De même les diméthyldisulfisatydes fournissent les *diméthyl-5.5' et diméthyl-7.7'-isoindigotines* à l'état pur et cristallisé. La présence du soufre montre que la réaction de la pyridine est différente de celle de la soude ou de son carbonate qui éliminent H^2S, suivant l'équation établie par Wahl et Hansen, et en donnant en plus de l'isatine.

$$2(C^{16}H^{12}O^4N^2S^2) + 2H^2O = \underset{\text{Isoindigotine}}{C^{16}H^{10}O^2N^2} + 2(\underset{\text{Isatine}}{C^8H^5O^2N}) + 4H^2S$$

Disulfisatyde

Comme dans le cas de la pyridine il se forme S et non H^2S, il convenait de chercher ce que devenait cet hydrogène. Or, en traitant les eaux-mères pyridiques, les auteurs ont réussi à isoler respectivement l'*oxindol*, le *méthyl-5* et le *méthyl-7-oxindol*, qui ont été caractérisés par leur analyse et par leurs *combinaisons benzylidéniques* (3), F. 175°, F. 182° et F. 224°. Le dédoublement pyridique de l'isatine peut donc s'écrire :

$$2C^{16}H^{12}O^4N^2S^2) = C^{16}H^{10}O^2N^2 + 2(C^8H^7ON) + S^4$$

et il est curieux de remarquer que les méthyloxindols, qui n'avaient pu être obtenus au début de ce travail, ont été trouvés, par les auteurs, là où on ne pouvait pas prévoir leur présence.

Enfin, MM. Wahl et Faivret ont condensé les méthylisatines avec l'oxindol sous l'influence de la pipéridine et ont obtenu la *méthyl-*

(1) WAHL et HANSEN, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1070; 1924, t. 178, p. 214.
(2) SANDER, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 820.
(3) WAHL et BAGARD (*loc. cit.*).

5-*isatyde*, la méthyl-7-isatine ne semble pas réagir. Par contre avec l'oxindol ils ont obtenu le *méthyl-5-isatane*, se déc. vers 195-200°, et le *méthyl-7-isatane*, F. vers 259°. En opérant en milieu acide, l'oxindol fournit la *méthyl-5 et la méthyl-7-isoindigotine* cristallisés dont les *leuco dérivés* sont blancs et cristallisés. La solubilité de ces leuco-dérivés dans les alcalis a fait attribuer au leuco-isoindigo, par Wahl et Hansen la constitution :

```
        C———————————C
       /             \
$C^6H^4$   C(OH)   (OH)C   $C^6H^4$
       \             /
        NH         NH
```

Celle-ci fut démontrée par l'existence d'un dérivé tétrabenzoylé (1), ce qui n'empêche pas que Heller (2), ignorant ce travail, a proposé ultérieurement la même constitution sans apporter d'ailleurs aucune preuve.

La méthyl-5-isoindigotine fournit un acide *monosulfonique* dont le *sel de Na* contient $3H^2O$, tandis que la méthyl-7-isoindigotine donne un *acide disulfonique* dont les sels cristallisent : *sel de Na* + $5H^2O$; *sel de K* + $3H^2O$; *sel de Ba* + $6H^2O$; *sel d'Ag* + $1/2H^2O$. Si l'on se rappelle que dans le carmin d'indigo les sulfos sont en 5.5, la différence entre les deux méthylisoindigotines s'expliquerait, en admettant que le groupe sulfo s'introduit dans la même position :

CH^3—C_6H_3—C=C—C_6H_3—SO^3H (CO, NH ; CO, NH)

SO^3H—$C_6H_2(CH^3)$—C=C—$C_6H_2(CH^3)$—SO^3H (CO, NH ; CO, NH)

l'une étant libre dans le premier, et les deux dans le second.

Ethers o.m.p-chlorobenzoylacétiques.

M. Wahl décrit la préparation des éthers chlorobenzoylacétiques, qui avait été commencée avec Mlle Uffholz et continuée avec M. Rolland. Ce travail avait un double but : 1°) l'étude de la mobilité du chlore, qui se rattache à celle de la mobilité des halogènes dans les halogéno-naphtols (3), et 2°) l'étude du remplacement de CH^2 par CO, pour la préparation des éthers α.β.dicétoniques (4).

(1) Voir Hausen, Thèse et *Ann. chim. et phys.* (10), 1924, t. 1, p. 94.
(2) Heller, *Zeitshr. f. angew. Ch.*, 1924, t. 37, p. 1018.
(3) Wahl et Lantz, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 93.
(4) Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 29, p. 956; t. 31, p. 675; t. 33, p. 475, p. 554.

Thorp et Brunskill ont décrit l'*o*-chlorobenzoylacétate d'éthyle comme un liquide épais, indistillable; le dérivé parachloré F. à 38°. Ils les ont obtenus au départ de l'acétylacétate d'éthyle sodé qu'ils ont traité par les chlorures d'*o* et *p*-chloro-benzoyle, puis, dédoublant les éthers benzoylacétiques. Il a paru plus simple de préparer ces composés en condensant les éthers chlorobenzoïques avec l'acétate de méthyle et Na, bien qu'il ne fût pas certain *a priori* d'arriver. En effet Stepanow a montré que les dérivés halogénés aromatiques perdent l'halogène sous l'influence de l'alcoolate de sodium avec une facilité telle qu'il a proposé d'établir sur cette réaction un procédé de dosage de Cl ou Br.

Mais la réaction, dans ce cas, laisse intact le chlore, et l'on obtient facilement les éthers β-cétoniques, le produit de la réaction est transformé en *sel de cuivre* cristallisé qui régénère les éthers à l'état pur : l'analyse montre qu'il n'y a pas eu départ d'halogène, le rendement est de 60-65 0/0.

	Ortho $Eb_{12} = 170°-172°$	*Méta* $Eb_{11} = 165°-169°$	*Para* $Eb_{75} = 172$. F. $= 29°,5-30°$	Théorie
C	56.7	56.34	56.5	56.47
H	4.53	4.51	4.84	4.23
Cl	16.4	16.59	16.78	16.7

Ces éthers méthyliques distillent dans le vide sans décomposition appréciable, bien que le faible résidu cristallise et renferme les acides *chlorobenzoyldéhydracétiques* correspondants. Ces éthers β-cétoniques ont été caractérisés par les dérivés de leur fonction CO et CH^2 qui seront décrits plus tard. Chauffés avec H^2SO^4 à 20 0/0, ils se dédoublent en chloracétophénone dont l'*o* et la *p* sont connues; la *métachloracétophénone* n'a pas encore été décrite. C'est un liquide jaune pâle, Eb. 227-228°, $D_0^0 = 1.213$, à odeur aromatique. Sa *phénylhydrazone* cristallise mais est très instable, *p.nitrophénylhydrazone* F. 175-176°, *oxime* aiguilles blanches F. 88°. Le dosage de l'énol dans ces éthers, par la méthode de Kurt Meyer, a fourni les chiffres suivants. *Ortho* : 26.2; 24.9; 25,2 0/0, *méta* : 25.1; 25.6; 25.8, para, 22.1; 23.0; 23.6. L'éther benzoylacétique a fourni à Meyer 21.4 pour l'éther éthylique et 18.5 pour l'éther méthylique (1).

Enfin l'éther *o*-chloré, chauffé dans l'autoclave avec du sulfite de Na, à 175° pendant 10 heures, fournit l'*acétophénone o-sulfonée* dont le sel de Na cristallise en aiguilles blanches + $2H^2O$. Sa phénylhydrazone forme des feuillets blancs. De même le dérivé para chloré fournit l'acétophénone parasulfonée dont le sel de Na est en feuillets contenant aussi $2H^2O$: elle donne également une phénylhydrazone cristallisée.

(1) MEYER, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2478.

Un grand nombre d'autres dérivés de ces éthers β-cétoniques ont été préparés et seront décrits ultérieurement.

Transpositions des aldéhydes trisubstituées en cétones.

M. Tiffeneau expose, au nom de M. Orékhoff et au sien, les résultats qu'a fournis l'étude d'une nouvelle transposition rappelant la transposition rétropinacolique et consistant dans la transformation des aldéhydes trisubstituées RR′R″-C-CHO en cétones RR′-CH-CO-R″ sous l'influence de SO^4H^2.

Cette transposition a déjà été observée par Daniloff dans un cas particulier, celui de la triphénylacétaldéhyde, mais dans ce cas on ne peut tirer aucune conclusion concernant les aptitudes migratrices, car les trois radicaux sont identiques et l'on a nécessairement affaire à une migration phénylique.

Dans les cas étudiés ici, celui des aryldialcoylacétaldéhydes ArRR′-C-CHO et des diarylalcoylacétaldéhydes ArAr′R-C-CHO, la migration n'est exclusivement phénylique que pour la diphénylméthylacétaldéhyde (formation exclusive de méthyldésoxybenzoïne); elle est mixte, c'est-à-dire à la fois phénylique et alcoylique pour la diphényléthylacétaldéhyde (formation d'éthyldésoxybenzoïne et de diphényl-1.1-butanone-2); enfin elle est exclusivement méthylique pour la phényldiméthylacétaldéhyde (formation de phényl-2-butanone-3).

Si on admet que cette transposition doit s'appliquer à toutes les aldéhydes trisubstituées, on peut supposer que ces aldéhydes sont les produits intermédiaires de la transformation des aryldialcoylglycols et des alcoylhydrobenzoïnes en cétones par déshydratation sulfurique.

Il y aurait lieu, dès lors, d'envisager une révision de nos conceptions sur les aptitudes migratrices et sur la nature des transpositions qu'il convient de rattacher au type semipinacolique.

Seules les transpositions des iodhydrines $C^6H^5CHI.COH.RR'$ et des aminoalcools $\frac{Ar}{R}{>}COH\text{-}CH(NH^2)R$ appartiendraient au type semipinacolique.

Par contre, les transpositions des aryldialcoylglycols et des diarylalcoylglycols par SO^4H^2 concentré, transpositions que nous avons jusqu'ici rangées dans le groupe semipinacolique, comporteraient un double processus migrateur : *migration phénylique* au cours de la transformation de ces glycols en aldéhydes trisubstituées (par déshydratation exclusive de l'oxhydryle tertiaire), puis *migration variable, phénylique ou alcoylique*, dans la transformation de ces aldéhydes en cétones.

Quant aux aptitudes migratrices, elles se montreraient très variables, de sorte qu'il n'est pas possible de tirer, dès à présent, des conclusions.

Isomérisation des oxydes d'éthylène avec ou sans transposition.

M. TIFFENEAU, au nom de Mlle LÉVY et au sien, expose les résultats obtenus dans l'étude de l'isomérisation des oxydes d'éthylène sous l'influence de la chaleur au point de vue de la détermination de la capacité affinitaire de divers radicaux substitués sur ces oxydes.

L'oxygène oxydique semble toujours se rompre du côté du radical à plus forte capacité affinitaire et le lieu de la rupture peut être fixé par la structure du produit obtenu :

$$R\text{-}\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH\text{-}CH}\text{-}R' = R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R'$$

$$R\text{-}\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH\text{-}CH}\text{-}R' = R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'$$

Dans les cas déjà examinés jusqu'ici, avec les oxydes dérivés des carbures $Ar.CH{=}CH.R$, la rupture a toujours lieu du côté du radical arylé en donnant $Ar.CH^2.CO.R'$ (Tiffeneau et Fourneau).

Dans la série des oxydes dérivés des carbures $Ar\text{-}CH{=}CH\text{-}Ar$, présentement étudiée, il en est de même. C'est ainsi qu'avec l'oxyde de *p*-méthoxystilbène la rupture a lieu du côté du radical anisyle :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH\text{-}CH}\text{-}C^6H^5 \rightarrow CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Chose curieuse, avec l'oxyde de stilbène, la rupture de l'oxygène oxydique est accompagnée d'une rupture de la liaison entre les deux carbones sur lesquels est fixé l'oxygène, avec formation de benzaldéhyde et de stilbène, probablement formé par doublement du radical benzylidénique :

$$2C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH\text{-}\vdots\text{-}CH}\text{-}C^6H^5 = 2C^6H^5\text{-}CHO + C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5$$

L'isomérisation par la chaleur des autres oxydes d'éthylène disubstitués et trisubstitués est actuellement à l'étude.

M. M. PRUD'HOMME a envoyé une deuxième note sur les températures critiques, dans laquelle il étudie les aldéhydes, les cétones et les corps de la série aromatique. Il établit une différence entre les valences statique et dynamique et en tire diverses conséquences.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 NOVEMBRE 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, *président.*

Action sur les molécules à groupe méthylénique actif des composés aryldiazo-arsiniques (1re partie : combinaisons dérivées de l'acide arsanilique diazoté copulé avec les éthers β-cétoniques).

MM A. MOREL et M. CHAMBON présentent et décrivent les corps qu'ils ont déjà obtenus dans les recherches qu'ils poursuivent sur les combinaisons des divers composés aryldiazo-arsiniques avec les molécules à groupe méthylénique actif, que v. Meyer, Züblin, v. Richter, Bamberger, Kjellin, Haller, Favrel, Bülow, etc., ont réussi à copuler avec les sels d'aryldiazoniums non arsénicaux : combinaisons dont Erhlich et Bertheim, à la suite de leur découverte de la diazotabilité de la prétendue arsanilide de Béchamp, signalent, en 1909, dans le D. R. P. n° 205449, la possibilité d'obtention à partir de l'acide *p*-diazophénylarsinique, et dont la présente étude est la continuation de celle qui a été faite par A. MOREL et A. DUTEIL pour la préparation du dérivé diazominé de cet acide et celle de son dérivé diazoaminomercuriel.

Ces corps sont les suivants dans la formule desquels figure : $AsO^3H^2.C^6H^4.N{=}N.CH{=}$ ou bien $AsO^3H^2.C^6H^4.NH.N{=}C{=}$, et dont la régularité de formation témoigne de l'absence d'influence défavorable de la substitution arsinique sur les capacités réactionuelles des aryldiazoniums.

1° *Ether résultant de l'action sur l'acétylacétate d'éthyle :*

$$AsO^3H^2\text{-}C^7H^5N^2<\begin{matrix}CO\text{-}CH^3\\ COOC^2H^5\end{matrix}$$

En ajoutant la solution aqueuse refroidie à 0° du chlorure d'acide *p*-diazophénylarsinique à la quantité équimoléculaire d'éther acétylacétique, on obtient au bout de peu de temps un abondant dépôt cristallin, dont la pureté après une recristallisation dans l'eau bouillante a été montrée par les résultats concordants de l'analyse élémentaire. Cet éther est cristallisé en fines aiguilles d'un jaune clair, ne fondant pas au-dessous de 300°, et se décomposant au delà, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, le chloroforme, peu dans l'eau froide. Il donne avec la phénylhydrazine une combinaison solide orangée, qui, après lavage à l'alcool et cristallisation dans l'acide acétique bouillant, a été identifiée par les résultats de l'analyse avec la *pyrazolone* $AsO^3H^2.C^7H^5N^2.C^8H^8N^2O$.

Il a été transformé par saponification à 50° dans la soude caustique alcoolique en sel trisodique $AsO^3Na^2.C^7H^5N^2<\begin{matrix}COCH^3\\ COONa\end{matrix}$ de l'acide correspondant: sel qui est insoluble dans l'alcool fort, et

cristallise de sa solution aqueuse avec 4 molécules d'eau. L'analyse en a montré la pureté, ainsi que celle de l'acide libre, qui en a été retiré, et qui cristallise de l'eau bouillante en fines aiguilles d'un blanc légèrement jaune.

2° *Ether résultant de l'action sur le dérivé C-benzoylé de l'acétylacétate d'éthyle :*

$$AsO^3H^2\text{-}C^7H^5N^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Le dérivé C benzoylé a été préparé tout à fait exempt du dérivé O-acylé par addition à une molécule d'éther acétylacétique très pur mis à la disposition des auteurs par la Société chimique des usines du Rhône, et sodé dans l'éther. de 3/4 de mol. de chlorure de benzoyle, dissous dans l'éther, ajouté par portions d'un quart de mol., avec ébullition de plusieurs heures du mélange après addition de chaque portion. L'absence d'O-benzoylé dans ce cas confirme bien les observations de Claisen et celles de Bouveault et Bongert, qui ont indiqué que les O-acylés se transforment en C-acylés par chauffage au sein de l'éther avec l'alcali faible qu'est le sel de soude de l'éther acétylacétique. Ainsi obtenu, le dérivé C-benzoylé a été purifié par cristallisation de son sel de cuivre, dans lequel il a été transformé quantitativement par agitation de sa solution chloroformique avec de l'acétate de cuivre sec en poudre. Ce sel cuprique a été changé ensuite en C-benzoylé libre par agitation de sa solution chloroformique avec l'acide sulfurique au 1/5, puis distillation dans le vide.

La copulation avec le chlorure de l'acide *p*-diazophénylarsinique a été réalisée comme dans le cas de l'éther acétylacétique Le produit réactionnel s'est séparé sous la forme d'une huile épaisse et dense, qui après des lavages répétés à l'eau froide a fini par se concréter en une masse cireuse, qui a été séchée sur plâtre, lavée à l'éther de pétrole et dissoute dans le chloroforme bouillant, d'où se déposent de très fines aiguilles d'un jaune pâle, fondant à 148°, que l'analyse a identifiées avec l'éther $C^{17}H^{17}O^6N^2As$. Cet éther a été combiné avec la phénylhydrazine, qui donne un corps orangé, qui après recristallisation dans l'acide acétique bouillant présente une teneur en As se rapprochant de celle de la *pyrazolone* $AsO^3H^2.C^7H^5N^2.C^{14}H^{10}N^2O$.

3° *Ether résultant de l'action sur le dérivé C-phénylacétylé de l'acétylacétate d'éthyle :*

$$AsO^3H^2\text{-}C^7H^5N^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Le dérivé C-phénylacétylé a été préparé comme le C-benzoylé. Il a été purifié par passage au sel de cuivre, cristallisé de sa solution chloroformique et transformé ensuite en C-acylé libre, bouillant à 138° sous 3 millim., dont on a contrôlé la pureté par l'analyse élémentaire.

Après copulation avec le chlorure de l'acide *p*-diazophénylarsi-

nique, le produit réactionnel huileux fut très difficile à concréter, mais, tandis que Bülow et Hailer signalent qu'ils n'ont pas pu obtenir à l'état solide le produit d'action du chlorure de diazobenzène sur l'éther acétylacétique C-phénylacétylé, préparé pour la 1re fois par Fischer et Bülow, on a pu par des lavages répétés à l'eau froide, une dessiccation sur plâtre et des lavages à l'éther de pétrole obtenir ce produit sous une forme résinoïde, qui après dissolution dans le chloroforme bouillant, s'est déposée en grains d'un jaune clair, fondant vers 78°, et dont les résultats d'analyse ne permettent jusqu'ici cependant pas de considérer comme parfaite la concordance avec la formule $C^{18}H^{19}N^2O^6As$.

Cet éther a été transformé en combinaison avec la phénylhydrazine, laquelle est une poudre rouge, qui après lavages à l'alcool et à l'acide acétique bouillant a paru avoir une teneur en As correspondant à celle de la *pyrazolone* $AsO^3H^2.C^7H^5N^2.C^{15}H^{12}N^2O$.

Il est à remarquer, que, ainsi que l'ont constaté Bülow et Hailer pour le chlorure de diazobenzène, le radical diazophénylarsinique, pour se fixer sur le carbone méthylénique des éthers acétylacétiques C-*acylés*, a dû déplacer le radical acétyle, tandis que se conservaient soudés à ce carbone le radical benzoyle dans un cas, le phénylacétyle dans l'autre.

M. A. Leulier fait part des résultats obtenus, en appliquant au paranitrophénol la méthode, déjà décrite antérieurement, de bromuration et de chloruration de certains composés organiques en utilisant l'eau oxygénée et les hydracides correspondants. Cette réaction est d'une application facile et les rendements sont parfois voisins du chiffre théorique.

Il a obtenu d'excellents résultats avec le paranitrophénol qui, traité par HBr et H^2O^2, a donné, pur, de premier jet et avec un rend^t théorique le 2.6-dibromo-4-nitrophénol. Les dérivés méta et ortho se broment également, mais les produits obtenus sont moins purs et les rendements inférieurs.

Le mode opératoire est le suivant : on laisse réagir pendant 24 heures un mélange de 5 gr. de paranitrophénol, 10 cc. HBr à 64° B et 100 cc. d'H^2O^2 à 9 vol. La solution s'éclaircit, devient laiteuse et laisse déposer des cristaux sensiblement incolores. Après lavage à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction acide, et dessiccation à l'air libre, on recueille un produit cristallisé (9^{gr},2 pour 5 gr. de paranitrophénol) sensiblement blanc, fondant à 144-145° au bloc de Maquenne par fusion brusque.

Le p^t de fusion indiqué par les auteurs classiques est de 141°.

Le dosage de Br par la méthode de Liebig, puis dosage volumétrique de $CaBr^2$ formé, a donné :

	Matière	NO^3Ag $n/10$ en cc.	Br correspondant	Br 0/0	Br calculé pour $C^6H^2OHNO^2Br^2$
I	0,26	17,2	0,1376	52,92	53,9
II	0,28	19	0,152	54,3	53,9

Ces chiffres correspondent bien à un dérivé dibromé du paranitrophénol.

Ce paranitrodibromophénol est capable, comme l'acide picrique, de donner un ppté cristallin avec les solutions alcooliques d'aniline, de quinine, d'ammoniaque, etc.

Condensations de cétones par les alcoolates magnésiens mixtes.

MM. Grignard et Fluchaire poursuivent l'étude des condensations par les alcoolates magnésiens mixtes (*Bull.*, 1924, t. **35**, p. 1080).

Ils ont observé que par action des halogénures de magnésium sur les alcoolates symétriques se forme un composé doué des mêmes propriétés que l'alcoolate mixte. Il s'agit vraisemblablement de ce dernier, obtenu selon la réaction :

$$(RO)^2Mg + MgX^2 = 2(ROMgX)$$

Méthylcétones. — Le cétol de la méthylbutylcétone, P. E. 111°, s/4 mm. $D_4^{16} = 0,8975$. Par déshydratation il donne la méthyl-5-undécénone-5.7. P. E. 120° s/16 mm. $D_4^{17} = 0,8472$.

Le cétol de la méthylisobutylcétone, P. E. 99° s/3 mm. $D_4^{10} = 0,8962$. Il donne par déshydratation la triméthyl-2.4.8-nonénone-4.6. dont la constitution fut établie par MM. Bodroux et Taboury (*Bull.*, 1909, t. **5**, p. 950).

La méthylamylcétone fournit la méthyl-6-tridécénone-6.8 bouillant à 115°, s/3 mm. $D_4^{12} = 0,8510$. Le cétol se déshydrate par distillation. Constitution démontrée par formation de méthylamylcétone sous l'action de l'ozone.

Butyrone. — La dipropylcétone se condense plus difficilement que la diéthylcétone. Elle donne l'éthyl-5-propyl-4-nonénone-4.6, dont P. E. 224°, sous la pression ordinaire.

Méthylcétones-α-éthyléniques. — L'éthylidène-acétone fournit la méthyl-4-nonatriénone-2.4.7.6. P. E. 102°, s/4 mm. $D_4^{12} = 0,9187$.

La propylidène-acétone donne la méthyl-5-undécatriénone-3.5.8.7, bouillant à 138°, s/18 mm.

Les auteurs ont observé que la condensation des cétones est arrêtée par les produits engendrés. Les cétols décomposent les alcoolates, et les cétolates halogéno-magnésiens ainsi formés semblent inactifs ou très peu actifs. Dans le cas de l'acétone, le cétol est actif, c'est le cétoglycolate trimoléculaire :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & & & \diagup CH^3 \\ & C(O-CH^2-CO-CH^2-C(O & \\ CH^3 \diagup & | & & | & \diagdown CH^3 \\ & MgX & & MgX & \end{matrix}$$

qui ne condense plus.

MM. Grignard et Fluchaire ont remarqué en outre, que les alcoolates magnésiens mixtes sont des agents d'énolisation. Ils ont mis cette propriété en évidence par l'action du chlorure de benzoyle sur un mélange : méthylisobutylcétone + butylate bromomagnésien. Il se forme surtout du benzoate d'énol. P. E. 123°, s/15 mm. $D_4^{14} = 0,9706$.

Le pouvoir énolisant paraît varier beaucoup d'un alcoolate à l'autre, mais l'étude n'en est pas terminée.

M. Grignard présente au nom de M[lle] Cox le résultat de ses recherches sur l'action du chlorure d'aluminium sur le nonane et le cyclopentane. Les résultats obtenus sont en plein accord avec ceux trouvés antérieurement par MM. Grignard et Stratford. Ils seront publiés prochainement dans le *Bulletin*.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

Séance du samedi 28 novembre 1925, a Mulhouse.

Présidence de M. Maurice Nicloux, *président.*

Essais de préparation de l'éther γ-phénylacétylacétique.

Monsieur M. Doll communique les résultats de ses essais de préparation de l'éher γ-phénylacétylacétique par condensation du phénylacétate d'éthyle avec l'éther acétique sous l'influence du sodium métallique. Tandis qu'en série aliphatique cette réaction s'effectue de plus en plus facilement au fur et à mesure que l'éther gras à condenser avec l'acétate d'éthyle est de poids moléculaire plus élevé, on constate que dans le cas de l'éther phénylacétique la formation d'éther β-cétonique linéaire est très pénible et s'accompagne d'une production notable d'un composé qui semble être l'α-phénylacétylacétate d'éthyle. On a pu cependant identifier l'éther γ par la formation d'un sel de cuivre fondant à 128°, dont la constitution est démontrée par son identité avec le dérivé cuprique obtenu à partir de l'éther β-cétonique préparé lui-même non sans difficulté par la méthode de Bouveault et Bongert.

Oxydations en solution aqueuse par le fluor gazeux.

M F. Fichter expose que si on introduit du fluor gazeux dans une solution saturée à froid de *bisulfate de potassium* ou d'ammonium, on obtient les *persulfates* correspondants. Les solutions contiennent, en outre, beaucoup d'acide fluorhydrique, de l'acide fluorosulfonique HSO^3F, et un oxydant puissant mais très instable, qui disparaît après quelques heures; pendant sa destruction il dégage de l'ozone. Cet oxydant réagit immédiatement sur l'iodure de potassium, comme l'acide de Caro; mais il diffère de celui-là par le fait qu'il oxyde une solution de sulfate manganeux jusqu'en acide permanganique. La dernière réaction est sans doute facilitée par la présence de l'acide fluorhydrique, comme M. Travers l'a exposé pour l'oxydation des sels manganeux en acide permanganique par les persulfates; mais il effectue l'oxydation à 100°, tandis que notre oxydant instable produit l'acide permanganique déjà à froid.

L'action du fluor sur une solution saturée d'*acétate de potassium* donne, à côté du bioxyde de carbone, de l'éthane; elle est donc comparable à la fameuse synthèse électrolytique de Kolbe.

Le fluor, le plus puissant des oxydants, permet donc l'exécution purement chimique de l'oxydation des bisulfates en persulfates et la synthèse des hydrocarbures d'après Kolbe, oxydations qui, jusqu'à présent, étaient exclusivement réservées à l'anode de platine.

Sur la présence d'argon dans les gaz extraits du lait.

Complétant les recherches de MM. Stassano et Rollet sur les gaz du lait, MM. Hackspill et Rollet ont recherché l'argon dans l'azote provenant de ce liquide, Ils ont trouvé $0^{cc},29$ de gaz rare par litre de lait de vache fraîchement trait, soit : 2,48 0/0 du volume de l'azote. D'autre part, en abandonnant à l'air un lait privé de gaz par un séjour prolongé dans le vide on y trouve, au bout de 24 h., $0^{cc},158$ d'argon par litre, soit 1,97 0/0 de l'azote.

Ces résultats n'ont rien de surprenant, le coefficient de solubilité dans l'eau de l'azote étant 0,0235 et celui de l'argon 0,0492.

On sait que MM. Aimé Pictet, Scherrer et Helfer ont trouvé récemment des proportions d'argon du même ordre dans l'azote extrait du sang, de la levure et de la cervelle de mouton.

Sur la teneur en oxygène de la méthémoglobine.

M. Maurice Nicloux, au nom de son collaborateur Jean Roche et au sien, décrit trois séries d'expériences — différentes quant au mode opératoire, mais de conclusions identiques ne laissant place à aucune autre interprétation — qui démontrent que la méthémoglobine renferme la moitié de l'oxygène de l'oxyhémoglobine.

La première série d'expériences consiste à soustraire de la méthémoglobine au moyen d'une solution titrée d'hydrosullite de soude un volume a d'oxygène, l'hémoglobine ainsi formée est agitée au contact de l'oxyde de carbone pur et on constate que le volume d'oxyde de carbone fixé est égal à $2a$ comme le serait également l'oxygène. On déduit logiquement de cette expérience que l'hémoglobine, provenant de la méthémoglobine par soustraction du volume a d'oxygène, est capable de fixer ensuite $2a$ d'oxygène pour donner de l'oxyhémoglobine ce qui démondre évidemment que le premier pigment renferme la moitié de l'oxygène du second.

Dans la seconde série d'expériences, en employant toujours une solution titrée d'hydrosulfite de soude, ou soustrait comparativement, à des volumes égaux de solution d'oxyhémoglobine et de méthémoglobine, tout l'oxygène de chacun des deux pigments, un tour de main expérimental permettant de déceler dans les deux cas le léger excès d'hydrosulfite qui indique que la réaction est complète. On constate dans ces conditions que la quantité d'oxygène contenue dans la méthémoglobine est égale à la moitié de celle contenue dans l'oxyhémoglobine.

Enfin la troisième série d'expériences, inverse, peut-on dire, des

deux précédentes, a consisté essentiellement à traiter l'hémoglobine par un oxydant, le ferricyanure de potassium, opération qui la transforme en méthémoglobine et à mesurer l'oxygène ainsi fixé. A cet effet l'hémoglobine oxygénée, ou de préférence oxycarbonée, est traitée par une solution titrée de ferricyanure de potassium telle qu'elle peut céder 1 cc. d'oxygène par centimètre cube de solution employée (solution à 5,9 0/0) et cela en quantité insuffisante pour faire passer tout le pigment à l'état de méthémoglobine. On reconnaît alors que pour 1 cc. d'oxygène ainsi apporté par le ferricyanure il y a 2 cc. d'oxyde de carbone libéré ce qui évidemment n'est compatible qu'avec une formule de la méthémoglobine renfermant la moitié de l'oxygène de l'oxyhémoglobine d'après la réaction :

$$\underset{1\ \text{vol.}}{HbCO} + O = HbO + \underset{2\ \text{vol.}}{CO}$$

En définitive cette triple série d'expériences établit formellement que la méthémoglobine est un sous-oxyde de l'oxyhémoglobine renfermant la moitié de l'oxygène de ce dernier pigment.

Un mémoire d'ensemble donnant l'historique de cette question discutée depuis bientôt un demi-siècle, ainsi que le résumé et la critique des travaux antérieurs, paraîtra prochainement dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique*.

Contribution à la connaissance de la symétrie des ions dans les cristaux.

M R. Flatt, expose ce qui suit :

Les formes de cristallisation des sels alcalins et alcalino-terreux du type MRO^4 présentent quelques régularités.

Les perchlorates et les permanganates de K, Rb, Cs et NH^4 forment un groupe isomorphe orthorhombique ($a : b : c =$ env. 0,8 : 1 : 1,3), tandis que les cristaux des periodates alcalins sont quadratiques ($a : c =$ env. 1 : 1,6). Les sulfates et les séléniates de Sr, Ba et Pb offrent la même symétrie que les perchlorates alcalins (orthorhombique) et à peu près le même rapport des axes ($a : b : c$ = env. 0,8 : 1 : 1,3). La forme de cristallisation des molybdates et tungstates de Sr, Ba et Pb est identique à celle des periodates alcalins (quadratique, $a : b =$ env. 1 : 1,6).

La différence de symétrie de ces sels pourrait être expliquée par la supposition que l'atome d'iode heptavalent possède une symétrie plus parfaite que les atomes de chlore et de manganèse heptavalents. Aussi le Mo^{VI} et le W^{VI} seraient plus symétriquement que le S^{VI} et le Se^{VI}.

La comparaison des volumes moléculaires montre que le volume de l'iode est plus grand que celui du chlore et du manganèse dans les sels du type MRO^4. On trouve également que le Mo^{VI} et le W^{VI} sont plus grands que le S^{VI} et le Se^{VI} dans leurs composés analogues.

Supposant que dans les cristaux les 5 atomes du groupe RO^4 se trouvent dans un plan, j'ai calculé l'énergie du complexe RO^4.

Il en résulte, pour un atome central R suffisamment grand, que l'arrangement du complexe RO^4 où les 4 atomes d'oxygène sont

équidistants de l'atome central R, crée un minimum d'énergie; il représente donc la forme stable. (Les 4 atomes d'oxygène forment un carré qui contient l'atome R au centre.) A cet arrangement correspond la symétrie du système quadratique (KIO^4, etc.).

D'autre part pour un atome central suffisamment petit, cet arrangement correspond à un maximum d'énergie (forme instable). La forme correspondant au minimum d'énergie est un losange qui contient l'atome R au centre et les 4 atomes d'oxygène aux angles (forme stable). La symétrie de cet arrangement est celle du système orthorhombique ($KClO^4$, etc.).

Pour pouvoir expliquer la différence de symétrie parmi les deux types des sels MRO^4 ($KClO^4$ et KIO^4), il n'est pas nécessaire de faire une supposition concernant la symétrie des atomes centraux R. On peut leur attribuer une symétrie parfaite (sphérique) et expliquer la différence de symétrie d'une façon satisfaisante par les différences de volumes des atomes centraux.

Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles.

M. G. Mignonac expose le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des nitriles et montre que les théories qui ont été proposées, depuis ses travaux, par M. von Braun et par M. Rupe, conduisent à une explication peu satisfaisante des faits observés. Il fait connaître, en outre, quelques expériences qu'il a effectuées récemment en collaboration avec M. Charles Ritter, où, en se plaçant dans les mêmes conditions de milieu que M. Rupe, l'on démontre aisément que la théorie adoptée par cet auteur ne peut être admise. Les résultats de ces expériences s'expliquent facilement au moyen du mécanisme donné par M. Miguonac, mécanisme qui a permis des prévisions intéressantes que l'expérience a entièrement vérifiées. (Un mémoire détaillé sera publié au *Bulletin*.)

La nitration au peroxyde d'azote.

MM. M. Battegay et A. Rasoumeeff indiquent que l'emploi du peroxyde d'azote comme agent de nitration a déjà fait l'objet de différentes études parmi lesquelles il y a lieu de signaler tout particulièrement celles de M. H. Wieland *(D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 1776) et de M. A. Schaarschmidt *(D. ch. G.*, 1924, t **57**, p. 2056). Pour surmonter les difficultés qui s'opposent à l'action nitrante du peroxyde d'azote dans le cas de certains hydrocarbures aromatiques, ces auteurs ont eu recours à l'action activante, soit de catalyseurs ou de températures élevées, soit de combinaisons moléculaires. Seul l'emploi des chlorures d'aluminium et de fer a permis de vaincre jusqu'à présent la passivité des hydrocarbures envisagés.

MM. Bass et Johnson *(Am. chem. Soc.*, 1924, p. 456) ont examiné d'autre part dans le même ordre d'idées l'action catalysante de la lumière du soleil sans toutefois pouvoir remarquer un effet prononcé.

Afin d'établir si l'emploi d'une pression plus élevée pouvait exercer une influence plus favorable, l'action nitrante du peroxyde d'azote a été essayée en présence de charbon actif. Celui-ci en

absorbant très énergiquement et le peroxyde d'azote et le benzène par ex., permet de créer des circonstances qui répondent à celles où les réactifs se trouvent sous pression.

Ces conditions n'ont cependant pas déclanché d'action activante remarquable.

Elles ont donné, par contre, l'occasion de mettre nettement en évidence, et les auteurs en font la démonstration expérimentale, la séparation complète du peroxyde d'azote retenu intégralement par le charbon actif, de l'oxyde azotique dirigé et absorbé dans une solution de sulfate ferreux.

La séparation a porté entre autre sur le trioxyde d'azote.

Sur la diazotypie.

L'intéressante conférence de M. A. Seyewetz « Sur le rôle des matières colorantes dans les progrès de la photographie », parue dans le *Bulletin* du mois d'octobre 1925, a rappelé à MM. M. Battegay et P. Brandt quelques expériences qu'ils avaient exécutées en 1923 avec les jaune diazo lumière G et 2G des Etablissements Bayer et Cie, à Leverkusen. Ces deux produits constituent des amines sulfonées incolores qui sont douées d'une affinité très prononcée pour la fibre végétale. Lorsqu'on les y diazote et copule avec la méthylphénylpyrazolone, elles donnent naissance sur la fibre à des jaunes azoïques très intenses et solides à la lumière. Ces mêmes diazos produits sur papier se prêtent parfaitement à la diazotypie et les auteurs soumettent des images photographiques qu'ils ont réalisées ainsi. Le papier teint est incolore. Chargé du diazo il est traité, après exposition sous cliché positif, dans des dissolutions d'acide naphtylamine, d'acide naphtol, d'acide isogamma (J) ou d'autres termes copulants.

Les colorants azoïques se forment tout en créant des contrastes parfaits.

Les images obtenues sont nettes et offrent une solidité à la lumière très satisfaisante. Cette solidité est encore améliorée par un traitement en sulfate de cuivre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur la loi du « Rapport des tangentes » aux courbes de solubilité; par M. P. MONDAIN-MONVAL.

(20.11.1925.)

Dans un mémoire tout récemment publié sur les « modifications énantiotropes du nitrate d'ammonium » par M. Ernst Cohen et H. L. Bredée (1), ces savants ont entrepris une critique des recher-

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1925, t. **117**, p. 143-155.

ches que j'ai effectuées sur le même sujet il y a deux années et présentées depuis à la Société Chimique (1). Je tiens à répondre à cette critique de MM. Cohen et Bredée, ces auteurs interprétant de façon singulière mes résultats expérimentaux, bien que leurs conclusions et leurs données numériques soient, presque en tous points, parfaitement d'accord avec les miennes.

J'avais tenté de soumettre au contrôle de l'expérience la relation thermodynamique du « rapport des tangentes » relative aux points de transition d'une courbe de solubilité, relation qu'on peut écrire :

$$\frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_\alpha}{\left(\frac{dC'}{dT'}\right)_\beta} = \frac{L_\alpha}{L'_\beta}$$

qui exprime qu'au point de transition le rapport des pentes des tangentes aux deux courbes de solubilité de deux variétés α et β d'un même sel, courbes qui s'intercoupent en ce point, est égal au rapport des chaleurs de dissolution L et L' de ces deux variétés.

J'avais choisi pour cette étude le nitrate d'ammonium qui présente un semblable point vers 32° et effectué un nombre de mesures assez considérable, d'une part sur les solubilités des deux variétés de ce sel au-dessus et au-dessous de la température de transition, et de l'autre sur les chaleurs de dissolution « limite » de ces deux variétés également au-dessus et au-dessous de ce même point.

Au moyen de ces données expérimentales, j'ai pu déterminer les deux rapports ci-dessus et suis arrivé aux résultats suivants :

$$\frac{\left(\frac{dC}{dT}\right)_\alpha}{\left(\frac{dC'}{dT'}\right)_\beta} = 1,17 \qquad \frac{L_\alpha}{L'_\beta} = 1,15^8$$

tout en ajoutant, scrupule qui a dû donner à penser à M. Cohen :

« Si nous rapprochons les valeurs de ces rapports, nous voyons que l'écart qui existe entre elles est d'environ 1 0/0. Cet accord excellent tient évidemment en partie à une heureuse coïncidence. Eu égard à la difficulté des mesures et à la précision respective avec laquelle elles ont été effectuées, un écart de 4 à 5 0/0 n'aurait rien que d'acceptable. Les mesures que nous avons effectuées sur les modifications allotropiques du nitrate d'ammonium aux environs de 32° vérifient donc plus exactement qu'on ne pouvait l'espérer la loi du rapport des tangentes. »

M. Cohen prétend que ma vérification est erronée parce que mes expériences donnent d'après lui en réalité, pour les deux rapports ci-dessus :

$$\frac{dC}{dC'} = 1,10 \qquad \text{et} \qquad \frac{L}{L'} = 1,15^8$$

(1) P. Mondain-Monval, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 175. Recherches sur la dissolution saline (*Thèses*, Paris, 1924) et *Ann. de Chim.* [10], 1925, t. **3**, p. 157.

et il donne pour cette même vérification en s'appuyant sur ses propres résultats expérimentaux :

$$\frac{dC}{dC'} = 1,142 \qquad \frac{L}{L'} = 1,159$$

Les critiques de M. Cohen portent sur mes mesures de chaleurs de dissolution et sur mes déterminations de solubilité mais particulièrement sur le rapport $\frac{dC}{dC'}$. J'ai donné pour valeur de ce rapport 1,17. D'après ses calculs particuliers, appuyés sur mes propres expériences, j'aurai dû, d'après M. Cohen, trouver 1,10. Il me sera facile de montrer que cet écart considérable tient à ce fait que les calculs de M. Cohen ne s'accordent aucunement avec mes résultats expérimentaux.

Pour déterminer le rapport $\frac{dC}{dC'}$, j'ai exécuté à grande échelle un graphique où j'ai porté mes onze données expérimentales de solubilité du nitrate d'ammonium réparties entre 26 et 40°. Mes coordonnées étaient la concentration moléculaire en nitrate d'ammonium et la température. J'ai ainsi obtenu deux branches de courbe présentant une faible courbure, différant assez peu de deux droites s'intercoupant au point de transition en formant entre elles un angle assez faible. Par le point de transition j'ai mené deux droites passant respectivement l'une par les deux premiers points expérimentaux immédiatement supérieurs à 32°, l'autre par les deux points immédiatement inférieurs. A cause du très grand rayon de courbure des deux branches, il s'est trouvé que la première de ces deux droites passait encore sensiblement par le troisième point expérimental supérieur à 32° et la seconde par le quatrième point inférieur. Les deux droites ainsi tracées se confondaient donc avec les deux branches de courbe expérimentales, tout au moins aux environs du point de transition, et pouvaient par suite être considérées comme les tangentes menées à ces courbes par ce point. On pouvait alors sur le graphique même, en considérant un même écart de température dT, déterminer la valeur du rapport $\frac{dC}{dC'}$. Cette valeur était de 1,17.

M. Cohen assimile dans son calcul mes deux branches de courbe, *prises dans leur ensemble*, à des droites, ce qui n'est sensiblement vrai qu'aux environs immédiats du point de transition où elles coïncident avec les tangentes dont je viens de parler. Il représente chacune d'elle par une équation linéaire affectée de coefficients tels que les droites représentatives passent bien par mes points expérimentaux éloignés du point de transition mais s'écartent au contraire de ceux qui sont les plus rapprochés de ce dernier point avec lequel elles présentent un écart maximum. Aussi ne coïncident-elles aucunement avec mes branches de courbe expérimentales, vis-à-vis desquelles elles jouent bien le rôle de cordes mais non de tangentes, et encore bien moins de tangentes menées du

point de transition par lequel elles ne passent même pas. Etant donnée la légère courbure des deux branches, il est inévitable que l'angle formé par les deux droites de M. Cohen soit plus faible que celui que font entre elles les deux branches de courbe au point de transition. Par suite, le rapport $\frac{dC}{dC'}$ fourni par ces deux droites et calculé par M. Cohen est trop faible. On pourrait constater facilement que si nous appliquions sa défectueuse méthode de calcul du rapport des tangentes à ses propres expériences, nous obtiendrions un chiffre également très inférieur à celui que, d'après ces dernières, a donné M. Cohen, soit 1,14[2]. Mais, pour calculer ce dernier résultat, cet auteur a, au contraire, adopté pour lui-même une formule à deux termes qui représente bien plus fidèlement ses expériences.

Je montrerai maintenant que la construction graphique qui m'avait permis d'assigner directement au rapport $\frac{dC}{dC'}$ la valeur 1,17 est en plein accord avec le calcul de ce même rapport au moyen de deux équations linéaires analogues à celles de M. Cohen, mais pourvues de coefficients tels que les droites représentatives correspondantes passent par six de mes points expérimentaux les plus proches du point de transition, c'est-à-dire ceux qui déterminent réellement les directions des deux courbes aux environs de ce point, problème qu'il s'agissait de résoudre.

Les équations de M. Cohen sont les suivantes :

$$C = 0,3354 + 0,00472\ (t^\circ - 28^\circ,8) \qquad (1)$$

$$C' = 0,3661 + 0,00429\ (t^\circ - 35^\circ,8) \qquad (2)$$

Elles donnent comme rapport des pentes des deux droites représentatives :

$$\frac{dC}{dC'} = \frac{0,00472}{0,00429} = 1,10$$

Celles qui représentent exactement les tangentes menées du point de transition sont les suivantes :

$$C = 0,3344 + 0,004818\ (t^\circ - 28^\circ,6) \qquad (3)$$

$$C' = 0,3581 + 0,00412\ (t^\circ - 33^\circ,8) \qquad (4)$$

ce qui donne :

$$\frac{dC}{dC'} = \frac{0,004818}{0,00412} = 1,169$$

et pour le point de transition $T = 31^\circ,86$ et $C = 0,3501$, toutes valeurs déterminées précédemment par le procédé graphique et que j'avais arrondies en les publiant à 1,17, 31°,8 et 0,3500 afin de ne pas surestimer la précision de mes mesures.

Le tableau suivant permet d'apprécier les écarts que présentent les formules de M. Cohen et les miennes avec mes résultats expérimentaux.

Température	C expérimental	C calculé Cohen	C calculé Mondain-Monval	$C_{calc.} - C_{expér.}$ .10⁴ Cohen	$C_{calc.} - C_{expér.}$ .10⁴ Mondain-Monval
26,7	0,3257	0,3255	0,3253	— 2	— 4
28,6	0,3344	0,3345	0,3344	+ 1	0
29,4	0,3379	0,3382	0,3382	+ 3	+ 3
30,4	0,3431	0,3430	0,3431	— 1	0
30,8	0,3450	0,3448	0,3450	— 2	0
31,8	0,3501	0,3496	0,3501	— 5	0
32,2	0,3515	0,3514	0,3515	— 1	0
32,9	0,3544	0,3544	0,3544	0	0
33,8	0,3581	0,3582	0,3581	+ 1	0
35,3	0,3648	0,3647	0,3643	— 1	— 5
36,0	0,3679	0,3677	0,3672	— 2	— 7
39,2	0,3814	0,3815	0,3803	+ 1	—10

Comme on le voit, les équations que j'ai données plus haut fournissent des résultats en excellent accord avec les données expérimentales au voisinage du point de transition (31°,8⁶) s'en écartant au contraire régulièrement lorsqu'on s'éloigne de ce point, la tangente s'écartant de la courbe au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point de tangence. Les deux droites de M. Cohen au contraire sont en complet désaccord avec les résultats expérimentaux au voisinage du point de transition.

Elles ne peuvent donc prétendre à être utilisées pour le calcul du rapport $\frac{dC}{dC'}$ relatif à ce point.

Je n'insisterai pas sur les critiques légères que m'adressent MM. Cohen et Bredée au sujet de mes déterminations de solubilité. Il suffit d'ailleurs de construire au moyen de leurs données expérimentales et des miennes, nos courbes de solubilité pour remarquer qu'elles sont extrêmement semblables et rapprochées, même tracées à grande échelle; les écarts constatés étant de l'ordre de 0,2 0/0 et toujours de même sens. Au reste, cet écart est de l'ordre des erreurs expérimentales commises au laboratoire d'Utrecht comme le prouvent deux déterminations de solubilité du nitrate d'ammonium, déterminations isolées et particulièrement soignées, récemment publiées (1) et en parfait accord avec les miennes comme je l'avais reconnu à l'époque, mais qui par suite ne s'alignent pas rigoureusement avec les présentes déterminations de MM. Cohen

1 COHEN et KOOY, *Zeit. physik. Ch.*, 1924, t. 109, p. 90.

et Bredée. Ces auteurs attribuent notre léger désaccord à l'insuffisance du temps d'agitation de mes solutions au thermostat. Leurs propres expériences prouvent exactement le contraire, car elles leur ont montré qu'une agitation de 4 à 5 heures était suffisante pour obtenir l'équilibre de saturation en partant de solutions sursaturées. Or, dans les mêmes conditions, je n'ai jamais soumis mes solutions à moins de 6 à 7 heures d'agitation.

En ce qui concerne les chaleurs de dissolution « limite » des deux variétés de nitrate pour lesquelles nous trouvons du reste, ces auteurs et moi, le même rapport, MM. Cohen et Bredée ont comparé avec les miens leurs résultats trouvés dans les mêmes conditions de concentration et ont fait ressortir les différences observées. Mais ils ont négligé de se placer dans les mêmes conditions de température en opérant toujours à 32°, alors que mes mesures thermochimiques avaient lieu soit à 28°, soit à 36°. Comme je l'ai déjà fait observer, cet écart de température influe d'une façon assez considérable sur les chaleurs de dissolution en liqueur étendue, la chaleur « initiale » de dissolution du nitrate d'ammonium en particulier diminuant notablement lorsque la température s'élève, alors que sa chaleur « limite » L reste sensiblement constante. Il en résulte que les chaleurs de dissolution « initiale » de MM. Cohen et Bredée doivent être encadrées par les miennes et que nous devons trouver les mêmes chaleurs de dissolution « limite » ce que l'expérience a vérifié en tous points.

Les chaleurs « limite » trouvées par ces auteurs sont respectivement :

$$L = -2^c,91^7 \quad \text{et} \quad L' = -2^c,51^7$$

les miennes étaient :

$$L = -2^c,93 \quad \text{et} \quad L' = -2^c,53$$

Les rapports $\frac{L}{L'}$ sont égaux à $1,15^9$ et $1,15^8$ respectivement.

Etant donnée la délicatesse de semblables mesures, il me paraîtrait difficile d'obtenir une concordance plus parfaite.

En résumé, les recherches de MM. Cohen et Bredée n'apportent, comme il est facile de le constater, ni fait nouveau, ni précision nettement supérieure à celle que j'avais antérieurement rencontrée moi-même dans mes propres recherches. Elles ont simplement comme résultat de renforcer mes conclusions par des données expérimentales extrêmement voisines des miennes, de montrer que la limite d'erreur que j'avais adoptée ne péchait que par excès et d'éprouver pour la seconde fois, s'il en était encore besoin, la loi du « rapport des tangentes » dont ma vérification première garde toute sa valeur.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.)

N° 2. — Sur la théorie des phénomènes catalytiques; par B. K. MEREJKOWSKY.

(9.11.1925).

Dès le jour de leur découverte, les phénomènes catalytiques ont été groupés dans une classe tout à fait différente des autres phénomènes chimiques. C'est probablement pour cette raison que tous les chimistes qui se sont occupés de cette question ont toujours cherché pour ce genre de phénomènes, des explications différentes de celles qu'on donne aux autres réactions chimiques.

Parmi les nombreuses théories proposées, il n'y en a que deux qui aient conservé leur importance et qui donnent à l'étude expérimentale des phénomènes catalytiques, une certaine base théorique. L'une énoncée par W. Ostwald et ayant un caractère plutôt physique, définit le *catalyseur comme étant un corps qui modifie la vitesse d'une réaction, sans y prendre part*. L'autre théorie, purement chimique, a été énoncée par Desormes et Clément (1). Elle a été d'abord oubliée, puis tournée en ridicule par les partisans de la théorie physique. Or, à l'heure actuelle, cette théorie commence peu à peu à prendre une position dominante. D'après cette conception dite « *théorie des produits intermédiaires* », le catalyseur prend une part active à la réaction, en se régénérant continuellement au cours de l'échange.

Ces deux théories cherchent à interpréter la marche des processus catalytiques sans toucher le fond même du problème, c'est-à-dire sans expliquer pourquoi tel corps possède les propriétés d'un catalyseur, tandis que tel autre est dépourvu de ces propriétés.

Au cours de mes recherches (2) sur l'action du brome sur les hydrocarbures, j'ai rencontré une série de faits très intéressants de *catalyse sélective* en milieu homogène, où le remplacement d'un catalyseur par un autre change l'*orientation de la réaction* et conduit à des produits finaux différents.

Ce phénomène est tout à fait incompatible avec la théorie d'Ostwald. Si un catalyseur ne fait que changer la vitesse d'une réaction, le remplacement d'un catalyseur donné par un autre devrait modifier uniquement la vitesse, mais non l'orientation de la réaction. La réaction des produits intermédiaires explique ces faits, d'une manière d'ailleurs assez forcée en admettant que dans chaque cas spécial, chaque catalyseur donne lieu à la formation de produits intermédiaires différents. Or, cette théorie est absolument incapable de *prévoir l'orientation* des phénomènes.

L'étude des phénomènes de catalyse, nous conduit à admettre que la catalyse est une *réaction chimique ordinaire*, déterminée par les mêmes causes que toutes les autres réactions, avec cette seule différence que dans les réactions catalytiques, il y a un agent supplémentaire, qui donne l'impulsion initiale à cette réaction.

Si nous essayons de rechercher quelles sont les causes qui, d'une

(1) DESORMES et CLÉMENT, *Ann. chim. Phys.*, 1806, t. 59, p. 329.
(2) MEREJKOWSKY, *Lieb. Ann.*, 1923, t 431, p. 113.

manière générale, déterminent les réactions chimiques, nous pouvons et nous devons admettre que la cause intime de toute réaction réside dans une *modification de l'état dynamique des corps réagissants*, modification qui se traduit par un changement de la valence des atomes intéressés.

Toute réaction chimique n'est autre chose qu'une modification de la valence des atomes réagissants. Sans une telle modification, aucune réaction ne peut avoir lieu.

Il s'ensuit qu'une réaction chimique entre des corps donnés n'est possible que dans le cas où il y a possibilité d'un changement de la valence des différents atomes des corps qui participent à cette réaction.

Si un *seul* des corps possède cette aptitude de changer sa valence tandis que l'autre ne la possède pas, la réaction ne pourra pas avoir lieu.

Voici dans quelles conditions une réaction catalytique pourra se réaliser : si nous introduisons dans la sphère d'action des corps réagissants un corps nouveau, susceptible de réagir avec l'un des composants et, si le composé intermédiaire ainsi formé peut à son tour être capable de réagir, (c'est-à-dire de changer la valence) avec le deuxième composant, la réaction chimique aura lieu. Nous aurons affaire à un cas typique de catalyse.

Un catalyseur peut donc être défini, en première approximation, *comme un corps susceptible de modifier la valence des atomes des corps réagissants*. A ce point de vue l'affinité chimique est un phénomène de catalyse dans lequel l'un des corps réagissants sert de catalyseur modifiant la valence de l'autre, en se consommant.

Si nous examinons quels sont les corps qui possèdent les propriétés des catalyseurs, nous constatons aussitôt que tous les éléments, ayant une valence constante et invariable sont dépourvus de propriétés catalytiques (par exemple, Na, K, H, etc.). Il faut bien spécifier que je ne parle que des *corps simples* et non pas de leurs combinaisons, car dans ces dernières le deuxième élément combiné entre en jeu.

Par contre, les éléments à valence variable, formant plusieurs oxydes, sont presque toujours des catalyseurs, comme par exemple O, Cu, Fe, S, Pt, Ni, etc.

On considère généralement comme un caractère essentiel d'un catalyseur le fait que sa quantité n'est pas en rapport stœchiométrique avec celles des corps réagissants et que la vitesse de son action dépend de sa *masse active* (concentration), ainsi que d'une série d'autres facteurs (tels que la température, la forme, etc.).

La quantité du catalyseur par rapport à celle des corps réagissants, dépend de l'énergie de son action. En d'autres termes, *la quantité globale du catalyseur agissant est égale au produit de sa masse active par la vitesse de la transformation*. Il s'ensuit qu'un catalyseur doit posséder la propriété de donner lieu à des réactions réversibles, avec les corps réagissants.

Nous pouvons donc donner la définition générale suivante : *Pour une réaction donnée, un catalyseur sera un corps capable de modifier la valence des corps réagissants, susceptible d'entrer avec ces*

corps en réactions réversibles et capable en même temps de donner au moins deux degrés d'oxydation (par exemple $FeBr^2 \rightleftarrows FeBr^3$).

Le catalyseur ne sera actif que dans les cas où les conditions du processus créent la possibilité de réactions réversibles entre ce catalyseur et les corps réagissants; il déplacera les conditions de température du point d'inversion.

C'est donc l'étude des réactions réversibles qui nous permettra de trouver les catalyseurs optima pour telle ou telle réaction donnée.

Ces considérations nous expliquent pourquoi un catalyseur peut être actif dans une réaction donnée et peut ne plus l'être dans une autre, si dans le dernier cas, la condition indispensable de réversibilité n'est pas réalisée.

Dans cet ordre d'idées, nous devons admettre l'existence, p. ex. dans l'hydrogénation catalytique, de composés entre les métaux catalyseurs (Pt, Pd, Ni, etc.) avec l'hydrogène, composés peu stables et se dédoublant facilement. Dans le cas des éléments qui ne catalysent pas cette réaction (Fe, Cu), de tels composés ne doivent pas exister.

Presque tous les cas de catalyse connus, y compris celui de la polymérisation, s'interprètent aisément à l'aide de la théorie ci-dessus.

Les cas de catalyse négative rentrent également dans le cadre de ces idées. En effet le catalyseur peut former avec l'un des corps réagissants des produits intermédiaires ayant des valences d'un degré de liberté plus faible (ce qui aura par exemple lieu aux températures éloignées du point d'inversion) et peut ainsi ralentir la réaction ou même l'arrêter complètement.

D'après la loi de Vant'Hoff, la vitesse des réactions réversibles dans une direction déterminée est d'autant plus grande que la température est plus éloignée du point d'inversion.

On peut donc admettre que la catalyse négative provient de ce que la température est trop éloignée du point d'inversion. En modifiant la température on peut donc transformer cette catalyse en catalyse positive. Toutefois il faut que le point d'inversion ne soit pas situé au-dessus de la température limite d'existence de l'un des composants (1).

N° 3. — Recherches sur les complexes de l'iodure stanneux; par T. KARANTASSIS.

(24.11.1925.)

Nous avons déjà eu l'occasion de décrire des sels de l'iodure stanneux avec IRb et ICs (V. *C. R.*, t. **181**, p. 665); je complète ici cette étude par la description des complexes obtenus avec des bases organiques.

(1) Nous trouvons dans le travail de Zélinsky (*D. ch. G.*, 1922, t. 58), un exemple où le même corps peut fonctionner, suivant la température à laquelle on opère, tantôt comme catalyseur positif, tantôt comme catalyseur négatif.

Stanno-iodure de tétraméthylammonium $SnI^3N(CH^3)^4$. On mélange molécules égales de I^2Sn et $I.N(CH^3)^4$ et on amène ces sels à l'état dissous en présence d'un excès d'acide iodhydrique en solution incolore, puis en chauffant le mélange et l'additionnant peu à peu d'acide chlorhydrique pour compléter la solution. La liqueur obtenue est jaune foncé, et pour éviter la formation d'iodure stannique, on ajoute quelques parcelles d'étain métallique en feuilles et on laisse refroidir en vase clos. Par refroidissement on obtient des aiguilles prismatiques jaunes du sel complexe. On essore les cristaux à la trompe, puis les sèche sur plaque poreuse en enlevant le plus possible l'eau-mère. L'analyse a fourni : Sn 0/0, 21,16. — Calculé, 20,73; I, 66,27. — Calculé, 66,40. Ce sel s'altère assez rapidement à l'air, surtout lorsqu'il contient des traces d'eau-mère; il s'oxyde en noircissant par suite de la formation d'une petite quantité de $SnI^6[N(CH^3)^4]^2$.

On a préparé de même le complexe *stanno-iodure de tétraméthylarsonium* $SnI^3As(CH^3)^4$ qui cristallise aussi en aiguilles jaunes; toutefois on ne peut pas, comme dans le cas précédent, décolorer la solution au papier d'étain parce que le métal réduit le sel d'arsonium avec dépôt d'arsenic amorphe brun. Le sel a fourni à l'analyse : Sn 0/0, 18,85. — Calculé. 18,74; I, 59,80. — Calculé, 60,00.

En opérant avec l'iodhydrate d'aniline, on obtient facilement le *stanno-iodure d'aniline* $SnI^3NH^3C^6H^5$, aiguilles jaunes. — Trouvé : Sn 0/0, 20,50. — Calculé, 20,03; I, 63,80. — Calculé, 64,14.

L'iodhydrate de pyridine fournit un sel en tout semblable au précédent : le *stanno-iodure de pyridine* $SnI^3NHC^5H^5$. — Trouvé : Sn 0/0, 20,83. — Calculé, 20,51; I, 65,45. — Calculé, 65,69.

On voit que les complexes obtenus avec les bases organiques sont tous du même type : SnI^3BH; ce résultat montre l'analogie de composition avec les sels de potassium et d'ammonium d'une part, et d'autre part le comportement tout spécial du rubidium et du cœsium qui, outre les complexes correspondant à cette formule, fournissent des sels du type $(SnI^2)^2MI$.

Travail fait au Laboratoire d'Enseignement de Chimie générale.

N° 4. — Sur les alcooiates du magnésium et leur application à la synthèse d'alcools. III° Mémoire. Sur les condensations entre alcools différents; par A. P. TERENTIEFF.

(6.7.1925.)

J'ai montré dans mes précédents mémoires (1), que les alcools primaires réagissent avec les alcoolates de magnésium correspondants, en donnant des alcools condensés, ayant un nombre d'atomes de carbone double de celui de l'alcool initial.

Il m'a paru intéressant d'effectuer cette condensation entre deux alcools différents, en faisant agir les vapeurs de l'un sur l'alcoolate de Mg de l'autre.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 35, p. 1145 et t. 37, p.

Le cas le plus simple consisterait dans l'addition d'un seul atome de carbone, réalisé par l'action du méthylate de magnésium sur un alcool quelconque, par exemple :

$$(CH^3O)^2Mg + 2CH^3.CH^2.OH \rightarrow 2CH^3.CH^2.CH^2.OH + Mg(OH^2)$$

Or, la réalisation expérimentale de cette idée laisse prévoir une série de difficultés. D'une part, il fallait s'attendre à la possibilité d'un déplacement de l'alcool méthylique de son dérivé magnésien par l'alcool éthylique; d'autre part, il aurait fallu réaliser la séparation d'un mélange d'une série d'alcools homologues à points d'ébullition voisins. Ce problème est d'autant plus difficile que l'identification de l'alcool propylique normal dans un mélange qui contient de l'alcool éthylique et butylique, est assez délicate. Quelques essais préliminaires m'ont montré que l'alcool éthylique réagit en effet, à la température de 370-390°, avec le méthylate de magnésium. La distillation fractionnée du produit obtenu donne une série de fractions; pour l'intervalle 95-100°, qui correspond à l'alcool propylique normal, on observe une certaine augmentation des fractions. Toutefois la quantité de ce produit, obtenue jusqu'à présent, était insuffisante pour démontrer rigoureusement la présence de l'alcool propylique.

Pour tourner cette difficulté je me suis adressé à d'autres alcools, en les choisissant de telle manière que l'écart entre les points d'ébullition des alcools initiaux et celui de leur produit de condensation soit plus considérable.

J'ai ainsi réussi à montrer que l'action de l'alcool éthylique sur le propylate de magnésium donne une petite quantité d'alcool amylique normal; de même, l'action de l'alcool isopropylique sur le propylate de magnésium donne naissance à l'alcool hexylique secondaire. Ces alcools ont été choisis de telle manière que, dans le cas où il y aurait déplacement de l'alcool se trouvant combiné au magnésium, par l'autre alcool, le premier soit, autant que possible, retenu par la colonne rectificatrice. Dans le premier cas, nous avons en effet, les P. Eb. suivants : $C^2H^5.OH$ 78°, n-$C^3H^7.OH$ 98° et n-$C^5H^{11}.OH$ 137°; dans le second cas : n-C^3H^7OH 98°, iso. C^3H^7OH 82° et sec. $C^6H^{13}.OH$ 138°.

Comme la réaction a été étudiée surtout en vue de la synthèse des alcools, les autres produits formés n'ont pas été examinés de plus près.

Formation de l'alcool amylique normal (en collaboration avec *M. J. Gribkoff*). — La réaction a été faite dans les conditions décrites dans mes précédents mémoires. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé et que la formation du propylate de Mg est terminée, on enlève le ballon contenant les restes de l'alcool propylique et on le remplace par un autre contenant de l'alcool éthylique porté à ébullition. La deuxième phase de la réaction a été effectuée dans l'espace de 4-5 heures à 400°. Au cours de la réaction, on observe un dégagement de gaz.

En soumettant le produit obtenu à une rectification soignée, on arrive à isoler une faible fraction (7 0/0 de la théorie par rapport

au Mg employé) qui possédait les constantes physiques suivantes : Eb. 137-138°. $n_D^{20} = 1,4153$. $d_4^{20} = 0,8220$. R.M. 26,82. (Calculé pour $C^5H^{11}HO = 26.81$.)

Analyses. — Subst., 0gr,1208; CO², 0gr,3016; H²O, 0gr,1468. — Trouvé : C 0/0, 68,9; H 0/0, 13,59. — Calculé pour $C^5H^{12}O$: C 0/0, 68,11; H 0/0, 13.73.

L'alcool, ainsi isolé, a été soumis à l'oxydation chromique. L'acide formé a été entraîné à la vapeur et transformé en sel d'argent.

Analyse. — Subst., 0gr,2143; Ag, 0gr,1106. — Trouvé : Ag 0/0, 51.5. — Calculé pour $C^5H^9O^2Ag$: Ag 0/0, 51.63.

Nous pouvons donc conclure que la réaction se fait d'après le schéma :

$$(CH^3.CH^2.CH^2.O)^2Mg + 2CH^3.CH^2.OH \rightarrow 2CH^3.(CH^2)^3.CH^2.OH + Mg(OH)^2$$

Nous avons essayé de remplacer le magnésium par le calcium; dans ce cas la formation de l'alcoolate commence déjà vers 180°; mais le rendement en alcool amylique est sensiblement le même.

Formation de l'alcool hexylique secondaire (en collaboration avec *N. Titoff*). — La réaction a été faite dans les mêmes conditions que précédemment. Dans la deuxième phase, qui a duré 3 heures 30 minutes, la température du tube laboratoire a été maintenue à 375-380°. On n'observe aucun dégagement de gaz et la température dans la colonne se maintient tout le temps à 82°. Il n'y a donc pas eu de déshydratation de l'alcool isopropylique et formation d'acétone.

La rectification du produit obtenu donne une faible fraction (environ 5 0/0) ayant les propriétés suivantes : Eb. 136-138° $n_D^{20} = 1,4193$. $d_4^{20} = 0,8215$. R.M. = 31,41. (Calc. pour : $C^6H^{14}O = 31,43$).

Analyse. — Subst., 0gr,2703; CO², 0gr,6995; H²O, 0gr,3341; Subst. 0gr,2904; CO², 0gr,7507; H²O, 0gr,3618. — Trouvé : C 0/0, 70.58 et 70.50; H 0/0, 13.83 et 13.94. — Calculé pour $C^6H^{14}O$: C 0/0, 70.51; H 0/0, 13.82.

Zélinsky et Przewalsky (1) signalent, pour l'alcool hexylique secondaire, les constantes suivantes : $n_{18} = 1,4190$, $d_4^{18} = 0,8287$.

La réaction peut être exprimée par le schéma :

$$(CH^3.CH^2.CH^2.O)^2Mg + CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 + Mg(OH)^2$$

L'alcool isopropylique, nécessaire pour cette étude, a été préparé par hydrogénation de l'acétone, d'après le procédé de Sabatier et Senderens (2). Nous nous sommes servis pour cette hydrogénation du même appareil qui nous sert pour l'étude de la condensation des alcools avec les alcoolates. Comme l'alcool isopropylique distille notablement plus haut que l'acétone, il est aisément éliminé par la

(1) Zelinsky et Przewalsky. *J. Soc. Ch. Russe*, t. 40, p. 1115.
(2) Sabatier et Senderens. *C. R.*, t. 137, p. 302.

colonne rectificatrice qui surmonte l'appareil. Quand la température des vapeurs, qui traversent la colonne, commence à monter d'une manière persistante, on peut envisager la réaction comme terminée.

(Laboratoire de Chimie Organique et Analytique de l'Université de Moscou.)

N° 155. — Sur la préparation des phénols par les dérivés organomagnésiens; par M. D. IVANOFF.

(13.11.1925.)

I. — Historique.

L'oxydation des dérivés organomagnésiens aliphatiques conduit avec un bon rendement à la préparation des alcools correspondants, ainsi L. Bouveault (1) a obtenu l'alcool benzylique avec un rendement de 80 0/0. Par contre, en oxydant les dérivés organomagnésiens aromatiques le rendement en phénol n'est pas élevé. C'est F. Bodroux (2) qui s'est occupé le premier de cette question. Cet auteur fait l'oxydation avec de l'oxygène ou de l'air secs, à température ordinaire, pendant 4 heures; le rendement en phénol a varié de 5 à 10 0/0.

Plus tard H. Wuyts (3) a constaté qu'en dehors du phénol se forment les corps suivants : Diphényle, benzène, paradiphénylbenzène, d'autres phénols, de même l'alcool phényléthylique secondaire, $C^6H^5.CHOH.CH^3$, et l'alcool éthylique. La plupart de ces corps d'après Wuyts se forment par l'intervention de l'oxygène très actif et il a supposé la formation de combinaisons peroxydées dont il démontre l'existence par des réactions colorimétriques.

En 1920, C. W. Porter et C. Steel (4) ont étudié l'influence de la température sur le rendement en phénol. Ces auteurs ont fait des essais à 0°,7-9°, 20° et 32° et ont trouvé que la température optima est 0° avec un rendement moyen, en phénol, de 22,9 0/0. Parmi les produits des réactions secondaires, Porter et Steel ont constaté les corps suivants : $C^6H^5.C^6H^4.C^6H^5$, $HO.C^6H^4.C^6H^4.OH$, $C^6H^5.O.C^6H^5$ et de la quinone. Le mécanisme de cette oxydation, d'après ces auteurs, est le suivant :

(1) $$C^6H^5MgBr + O^2 \rightarrow C^6H^5.O.O.MgBr$$

(2) $$C^6H^5.O.O.MgBr + C^6H^5MgBr \rightarrow 2C^6H^5.O.MgBr$$

(3) $$C^6H^5.O.MgBr + H^2O \rightarrow C^6H^5.OH + MgBr.OH$$

(4) $$C^6H^5.O.O.MgBr + C^6H^5.O.MgBr \rightarrow C^6H^5.O.O.C^6H^5 + (MgBr)^2O$$

(5) $$C^6H^5.O.O.C^6H^5 \rightarrow HO.C^6H^4.C^6H^4.OH$$

(6) $$C^6H^5.O.O.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.O.C^6H^5 + O$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 1051.
(2) *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 158; *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 33.
(3) *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 930.
(4) *Journ. Am. chem. Soc.*, t. **42**, p. 2650.

L'oxygène qui se dégage de la réaction (6) oxyde le peroxyde organomagnésien et donne naissance à la quinone.

Dernièrement B. Oddo et R. Binaghi (1) ont oxydé $C^6H^5.MgBr$ avec de l'eau oxygénée à 100 volumes et parmi les produits formés, ils ont isolé C^6H^6, $C^6H^5.O.C^6H^5$ et $HO.C^6H^4.O.C^6H^5$, mais pas de phénol ordinaire.

II. — Partie théorique et expérimentale.

La réaction qui s'effectue entre le bromure de peroxyphénylmagnésium, $C^6H^5.O.O.MgBr$, et le bromure de phénylmagnésium, $C^6H^5.MgBr$, d'après l'équation (2) est plus que probable et elle se passerait d'une façon plus régulière si on opère à plus basse température. D'autre part, si on empêche la formation des dérivés peroxydés ou bien si on les détruit en introduisant dans le milieu réactionnel des réducteurs, il est probable que le rendement en phénol augmentera. Il y a aussi d'autres facteurs qui influent sur la formation du phénol, comme par ex. le solvant. Nous avons étudié encore quelques autres facteurs.

Mode opératoire général. — On fait le dérivé organomagnésien dans un ballon à fond rond, après sa préparation on bouche hermétiquement le ballon avec un bouchon à deux trous, dont l'un porte un thermomètre qui plonge dans le mélange et l'autre porte un tube courbé à angle droit qui est en communication avec l'appareil de dessiccation de l'oxygène. L'oxygène est bien desséché et débarrassé du gaz carbonique par un système de flacons laveurs à acide sulfurique et à potasse. Le ballon est porté à la température à laquelle on fait les essais, en le refroidissant pendant 10 minutes, puis on fait passer l'oxygène jusqu'à saturation complète en agitant constamment le ballon. Le magnésien est décomposé avec de la glace et de l'acide chlorhydrique, on l'extrait trois fois à l'éther, la solution éthérée est extraite à son tour trois fois à la potasse pour éliminer le phénol. La solution potassique du phénol est décomposée avec de l'acide chlorhydrique, le phénol est extrait trois fois à l'éther; on sèche sur du chlorure de calcium et on distille l'éther. Le résidu phénolique est dissous dans de l'alcool éthylique dans une fiole jaugée de 100 cc. et 1 cc. de cette solution, prélevée au moyen d'une pipette au 1/10 cc., est titrée iodimétriquement d'après la méthode de Redmann, Weith et Brock (2).

Tout d'abord nous avons étudié l'influence du facteur température.

1° *Température.*

Les essais du tableau I sont faits à —20° et à —50-55° sur 1/10 de mol. gramme. La première température a été obtenue avec un mélange de glace pilée et de sel marin et la seconde en dissolvant de la neige carbonique dans de l'éther.

(1) *Gazz. chim. ital.*, 1924, t. **54**, p. 193.
(2) *Chem. News.*, 1914, t. **110**, p. 168.

TABLEAU I.

Numéro	I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu	
				gr.	0/0
1	100,4 *a*)	15,2	78,92	2,97	31,63
2	100 *a*)	18,5	72,86	2,74	29,18
3	100 *a*)	21,2	70,04	2,63	28,01
4	100 *a*)	20,5	71,03	2,67	28,44
5	100 *a*)	21,1	70,19	2,64	28,12
6	100 *a*)	22,2	68,63	2,58	27,48
7	100 *b*)	40,9	43,97	2,94	27,22
8	86 *b*)	18,4	60,79	2,71	25.10
9	100 *b*)	39,4	46,02	3,08	28,52
10	90 *b*)	16,6	67,36	2,61	27,81

a = 0,02397 n. 1 cc. $Na^2S^2O^3$ = 1cc,413 I
b = 0,02475 n., 1 cc. $Na^2S^2O^3$ = 1cc,37 I

Les essais de 1 à 6 sont faits avec du C^6H^5Br à — 20°, les essais 7, 8 et 9 — respectivement avec ortho, méta ou para — $C^6H^4<^{CH^3}_{Br}$ à la même température. Dans la dernière colonne on voit que le rendement en phénol a augmenté en moyenne de 6 0/0 par rapport aux résultats de Porter et Steel *(loc. cit.)* à 0°. L'essai 10 est fait à — 50-55°, le rendement du phénol à cette température n'a pas augmenté.

2° *Concentration et vitesse d'oxydation.*

Sur les mêmes essais nous avons étudié aussi l'influence de la concentration et de la vitesse d'oxydation. Pour les essais 1, 5 et 6 on a employé 50 gr. d'éther, pour les essais 2, 3 et 4, 100 gr. Quant à la vitesse d'oxydation, les essais 1, 2 et 5 sont oxydés rapidement, en 5-6 minutes, et les autres, 3 et 4, en 35 minutes. D'après les résultats obtenus on voit que ces deux facteurs n'ont pas une grande importance sur le rendement en phénol et il est préférable et économique d'effectuer l'oxydation en peu de temps.

3° *Solvant (milieu).*

Si on remplace le solvant habituel par du benzène et si on fait l'oxydation dans ce milieu, le rendement en phénol monte légèrement comme le montre le tableau II (comparer avec le tableau I, nos 1-6).

TABLEAU II.

I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu gr.	Phénol obtenu 0/0
100 *c*)	17	86,82	3,43	36,51
101,8 *h*)	22,4	83,34	3,10	33,00

$c = 0,02518$ n., 1 cc. $Na^2S^2O^3 = 0^{cc},775$ I
$h = 0,02371$ n., 1 cc. $Na^2S^2O^3 = 0^{cc},824$ I

4° *Réducteurs.*

Le nombre des corps qui peuvent être mis en présence d'un magnésien est très restreint. En introduisant un dérivé organomagnésien aliphatique, après oxydation on constate que le rendement en phénol augmente sensiblement. On opère sur un mélange

TABLEAU III.

Numéro	I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu gr.	Phénol obtenu 0/0
1	130 *d*)	16,9	116,31	4,52	48,09
2	127 *d*)	16,3	113,99	4,42	47,03
3	125 *d*)	20	109,03	4,23	44,91
4	150 *e*)	28,9	113,82	4,45	47,35
5	150 *e*)	28,3	114,57	4,47	47,56
6	136 *a*)	23,7	102,55	3,86	41,11
7	130 *a*)	17,7	104,99	3,95	42,07
8	130 *f*)	51,2	89,61	3,50	37,24
9	150 *e*)	44,3	94,54	3,69	39,26
10	102 *e*)	33,2	60,43	4,42	40,93
11	100 *e*)	31,9	60,66	4,39	40,65
12	100 *e*)	14,8	81,47	5,97	55,28
13	100 *e*)	17,5	78,09	5,71	52,88

$d = 0,02475$ n., 1 cc. $Na^2S^2O^3 = 0^{cc},798$ I
$e = 0,02706$ n., 1 cc. $Na^2S^2O^2 = 1^{cc},252$ I
$f = 0,02487$ n., 1 cc. $Na^2S^2O^3 = 0^{cc},789$ I

de 1/10 mol.-gr. du dérivé organomagnésien aromatique et 1/10 mol.-gr du dérivé aliphatique dans 50 gr. d'éther.

Dans le tableau III sont donnés les résultats obtenus à — 20° avec $C^6H^5.MgBr$ et $C^6H^4<^{CH^3}_{MgBr}$.

Les essais 1 à 9 sont faits avec C^6H^5MgBr comme il suit : les essais 1, 2 et 3, avec iso-$C^5H^{11}MgBr$, 4 et 5 avec $C^6H^5.CH^2.MgCl$, 6 et 7 avec n-$C^4H^9.MgBr$, 8 et 9 avec $C^2H^5.MgBr$. Les essais 10 et 11 sont faits respectivement avec $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{Br\ \ (2)}$ et $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{Br\ \ (4)}$ en présence de $C^6H^5.CH^2.MgCl$.

D'après ces résultats il est clair : 1° Que le rendement en phénol augmente d'environ 20 0/0 par rapport à celui obtenu à la même température en absence des dérivés aliphatiques; 2° que le rendement en phénol croît avec l'augmentation du poids moléculaire du dérivé aliphatique.

2. Les essais du tableau IV sont faits avec iso-C^5H^{11}-Br *à 0° et à température* ordinaire les autres conditions sont les mêmes que pour les essais du tableau III.

Tableau IV.

Numéro	I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu gr.	Phénol obtenu 0/0
1	150 *i*)	19,7	130,63	4,11	43,78
2	150 *i*)	26,7	123,88	3,90	41,50
3	150 *i*)	22,3	128,19	4,03	42,89
4	177 *i*)	51,2	126,92	3,99	42,47

i = 0,02027 n., 1 cc. $Na^2S^2O^3$ = 0cc,978 I

Les essais 1 et 2 sont faits à 0° et les essais 3 et 4 à température ordinaire. Des résultats obtenus, on voit que lorsque la température est relevée de — 20° jusqu'à 0° et même jusqu'à la température ordinaire, le rendement en phénol baisse d'une façon insignifiante, de 3 à 4 0/0.

3. Si on double la quantité du dérivé aliphatique, le rendement en phénol monte seulement de quelques centièmes (comparer les résultats du tableau ci-dessous avec le tableau III, n°s 4 et 5). Les essais du tableau V sont effectués à — 20° avec 1/10 mol. gr. de $C^6H^5.MgBr$ et 2/10 mol. gr. (au lieu de 1/10) de $C^6H^5.CH^2.MgCl$.

Dans tous les essais des tableaux III, IV et V nous avons employé des chlorures et bromures alcoylmagnésiens; quant aux iodures ils ne nous ont pas donné une augmentation du rendement en phénol. La cause de ce fait repose tout d'abord dans le rendement

TABLEAU V.

I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu	
			gr.	0/0
150 *b*)	16,4	127,53	4,95	52,72
150 *b*)	14,4	130,27	5,06	53,89

inférieur des iodures alcoylmagnésiens par rapport aux bromures et chlorures correspondants (1). D'autre part en décomposant R.O.MgI avec de l'acide minéral, il se dégage de l'acide iodhydrique qui s'oxyde par l'oxygène de l'air en iode et ce dernier réagit sur le phénol.

5° *Essais avec d'autres corps.*

Il était intéressant de voir si en ajoutant aux combinaisons organomagnésiennes aromatiques d'autres corps qui réagissent comme réducteurs ou tout simplement comme catalyseurs, le rendement en phénol augmenterait. Malheureusement des essais avec du chlorure manganeux, du sulfate ferreux et quelques autres corps ne nous ont pas donné des résultats intéressants.

III. — ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'OXYDATION SIMULTANÉE DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES.

Dans un travail antérieur en oxydant les organomagnésiens aliphatiques et maintenant en faisant la même réaction avec les dérivés aromatiques, nous avons constaté grossièrement que l'effet calorifique est plus grand pour les premiers. Cette différence dans l'effet calorifique est importante pour l'explication du mécanisme de l'oxydation simultanée et par conséquent de l'augmentation du rendement en phénol. Nous avons fait des *essais calorimétriques comparatifs* et précis pour les dérivés aliphatiques et aromatiques.

Mode opératoire. On opère exactement sur 1/20 mol.-gr. de l'hydrocarbure halogéné (aromatique ou aliphatique), 1gr,3 de magnésien et 100 gr. d'éther. Tous les essais sont faits dans *le même ballon* à fond rond (250 cc.) et à col long. Après préparation du magnésium, le ballon est bouché d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, l'un porte un thermomètre gradué au 1/10°, l'autre trou porte un tube à robinet qui est en communication avec l'appareil de dessiccation de l'oxygène. Le magnésien est constamment en ébullition avant de mettre le ballon en communication avec l'appareil de dessiccation de l'oxygène, c'est pour éviter une rentrée d'air (oxygène). Après que le ballon a été bouché, il est refroidi *à 8°,4* dans tous les essais et plongé dans un calorimètre de mélange. L'eau du

(1) H. GILMAN, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1923, p. 2463.

calorimètre est agitée constamment avec un thermomètre au 1/10e et sa température est prise au moment où on plonge le ballon dans le calorimètre. Pendant l'oxydation qui dure environ cinq minutes, le ballon est agité à la main, et cela continue jusqu'à l'équilibre complet de la température (constaté par les deux thermomètres). Toute l'opération dure de 12 à 15 minutes.

Dans le tableau VI sont donnés les résultats de quelques expériences.

TABLEAU VI.

Numéro	R.Mg.X	Quantité de l'eau gr.	Température de l'eau		Calculé pour 1 mol.-gr. cal.
			Avant l'expérience	Après l'expérience	
1......	C^6H^5.Mg.Br	788,8	1°8	5°6	59940
2......	»	694,5	1,1	5,4	59728
3......	$C^6H^5.CH^2$ MgCl	585	1,6	7,25	66106
4......	»	700	2,68	7,45	66780
5......	n-C^4H^9.MgBr	600	2,15	8,6	77400
6......	»	600	1,45	7,85	76800
7......	C^2H^5.MgBr	600	1,70	8,6	82800
8......	»	»	2,06	8,9	82080

Il est clair qu'en oxydant les dérivés aliphatiques (essais 3 à 8), l'effet calorifique est plus élevé que pour les dérivés aromatiques (1-2). Il est évident d'autre part que l'effet calorifique n'est pas seulement celui de l'oxydation mais c'est une résultante, parce que à part l'oxydation se font encore une foule de réactions (équations 1-6). Cependant les deux réactions générales qui prédominent, et ceci est surtout vrai pour les dérivés aliphatiques, sont les suivantes :

(7) $$R.MgX + O^2 = R.O.O\ MgX$$

(8) $$R.O.O.MgX + R.MgX = 2R.O.MgX$$

Par conséquent, si on fait abstraction des autres réactions, on peut supposer, en accord avec le principe du travail maximum de Thomson-Berthelot, qui est vrai dans beaucoup de cas, que l'affinité des dérivés organomagnésiens aliphatiques pour l'oxygène est plus grande que pour les dérivés aromatiques et, alors qu'ils s'oxydent les premiers. Si l'oxydation se fait d'après l'équation (7), c'est le peroxyde aliphatique qui se forme le premier mais il est détruit bientôt en partie par le réactif aromatique. Par exemple l'oxydation d'un mélange de C^6H^5.MgBr et de C^2H^5.MgBr se fait d'après les

réactions suivantes :

$$C^2H^5.MgBr + O^2 = C^2H^5.O.O.MgBr$$

$$C^2H^5.O.O.MgBr + C^6H^5.MgBr = C^2H^5.O.MgBr + C^6H^5.O.MgBr$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$C^2H^5.OH \qquad C^6H^5.OH$$

2. Il faut chercher l'explication du fait que le rendement en phénol avec les dérivés aliphatiques qui donnent en s'oxydant un grand effet calorifique est plus petit qu'avec ceux dont l'oxydation est moins exothermique (voir tableaux III et VI). Si on admet, avec une grande probabilité, qu'il existe une différence dans le pouvoir réducteur des dérivés organomagnésiens aliphatiques et aromatiques et que ce pouvoir est plus grand pour les premiers, le fait ci-dessus trouve facilement son explication. Il est facile de comprendre alors que le peroxyde aliphatique qui se forme le premier, est décomposé, en grande partie, par le réducteur le plus fort, le dérivé aliphatique, tandis qu'une autre partie est décomposée par le dérivé aromatique. Par exemple, pour un mélange de $C^2H^5.MgBr$ et de $C^6H^5.MgBr$, il se passe successivement les réactions suivantes :

(9) $$C^2H^5.O.O.MgBr + C^2H^5.MgBr = 2C^2H^5.O.MgBr$$

(10) $$C^2H^5.O.O.MgBr + C^6H^5.MgBr = C^2H^5.O.MgBr + C^6H^5.O.MgBr$$

Par conséquent, plus grande est la différence entre les pouvoirs réducteurs du dérivé aliphatique et du dérivé aromatique, plus petit sera le rendement en phénol, ainsi pour le $C^2H^5.Mg.Br$ qui donne le plus grand effet calorifique en s'oxydant (voir tableau VI, n°s 7 et 8), le rendement en phénol est le plus petit (voir tableau III, n°s 8 et 9).

Une autre explication de ce fait est la suivante : comme les magnésiens aliphatiques dont l'oxydation est le moins exothermique donnent de meilleurs résultats, c'est peut-être que les plus exothermiques apportent assez d'énergie pour provoquer ou faciliter les réactions secondaires.

3. Nous avons fait une autre série d'essais pour expliquer ce mécanisme d'oxydation dont le principe est le suivant : le phénol formé est dosé par rapport au volume de l'oxygène absorbé. *Mode opératoire.* — Le magnésien est fait avec 1/10 de mol. gr. de C^6H^5. MgBr et 70 gr. d'éther à — 20° et pour tous les essais dans le même petit ballon (390 cc.). Le ballon est bouché hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc à deux trous. L'un des trous porte un thermomètre qui plonge dans le mélange, et l'autre, un tube en forme de T sur les deux branches duquel il y a deux robinets à l'émeri. Par l'un des robinets arrive de l'oxygène et par l'autre de l'hydrogène. Le volume de l'oxygène est pris sous une même pression en se servant d'un flacon de Mariotte. Le ballon qui contient le magnésien est refroidi pendant 10 minutes dans le mélange réfrigérant; après oxydation partielle il est agité encore 5 minutes, puis l'atmosphère

du ballon est remplie d'hydrogène (1) et le mélange est décomposé en y versant de l'eau glacée (2). Pendant toutes ces opérations le ballon est agité à la main.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

O^2 absorbé cc.	I employé cc.	$Na^2S^2O^3$ employé cc.	I utilisé cc.	Phénol obtenu	
				gr.	0/0
205	50 *h*)	13,6	38,79	1,44	15,32
430	101,3 *h*)	69,4	44,11	1,64	17,45
665	100 *h*)	39,9	67,12	2,39	25,43
1015	100,6 *h*)	36,4	70,61	2,62	27,88

D'après ces résultats on voit que la quantité du phénol formé n'est pas proportionnelle au volume d'oxygène absorbé et qu'elle est plus grande pour les petits volumes, ainsi pour 205 cc. on a 15,32 0/0 et pour 430 cc. on a seulement 17,45 0/0. Ce fait trouve son explication en ceci que dans les premiers moments de l'oxydation la concentration de $C^6H^5.MgBr$ (réducteur) est encore grande et la décomposition du dérivé peroxydé, $C^6H^5.O.O.MgBr$, se fait d'après l'équation (2), plus tard, quand sa contraction diminue, les réactions secondaires prédominent.

En résumé les résultats les plus importants de cette étude sont les suivants :

1° La température optima de la préparation des phénols est —20° ;

2° Si on remplace le solvant habituel, l'éther par du benzène, le rendement monte de quelques centièmes ;

3° Si on ajoute aux dérivés magnésiens aromatiques des dérivés magnésiens aliphatiques, le rendement en phénol double ;

4° Enfin nous avons fait un essai d'élucider le mécanisme de cette dernière oxydation simultanée.

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

N° 6. — Sur quelques α-glycols trisubstitués acycliques; par M. Pierre NICOLLE.

(27.11.1925.)

On sait que sous l'action de l'acide sulfurique, certains glycols, comme le phényldiméthylglycol, se déshydratent avec transposition moléculaire, selon deux types différents suivant que l'acide est dilué ou concentré.

(1) Pour éviter une oxydation par l'air.

(2) Nous avons essayé d'effectuer cette oxydation progressive sur le même essai en faisant des prélèvements de temps en temps, mais ces prélèvements ne représentaient pas la concentration moyenne.

Avec l'acide sulfurique dilué on obtient la phényldiméthylacétaldéhyde (transposition semi-hydrobenzoïnique) (1), tandis qu'avec l'acide concentré on obtient la phényl-2-butanone (transposition semi-pinacolique) (2) conformément à la formule générale suivante où $Ar = C^6H^5$ et $R = CH^3$:

$$Ar\text{-}CH\text{-}C{<}^{R}_{R} \ (\text{O}) \xleftarrow{\text{ac. concentré}} Ar\text{-}CHOH\text{-}COH{<}^{R}_{R} \xrightarrow{\text{ac. dilué}} Ar\text{-}CH\text{-}C{<}^{R}_{R} \ (\text{O})$$

Il n'en est plus de même en série acyclique où, aussi bien avec l'acide concentré qu'avec l'acide dilué, on n'observe aucune transposition. Ainsi le méthyldiéthylglycol donne la diéthylacétone (3) :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}C(OH){<}^{C^2H^5}_{C^2H^5} \xrightarrow{-H^2O} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}(C^2H^5)^2$$

Ces exemples prouvent que la présence du radical phényle est une condition nécessaire pour la production du phénomène migrateur. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante. Il faut encore que le radical phényle soit directement attaché au carbone qui supporte la fonction alcool secondaire, et non à un carbone voisin. S'il en est séparé par un ou plusieurs CH^2 la transposition n'a pas lieu (4) :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C(OH)\text{-}(CH^3)^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)^2$$

Benzyldiméthylglycol. — Benzylisopropylcétone.

De même, quand le phényle est attaché au carbone qui supporte la fonction alcool tertiaire, aucune transposition n'a lieu :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

Méthyldiphénylglycol. — Diphénylacétone. (5)

$$(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2 \quad (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

Isobutyldiphénylglycol. — Isobutyldiphénylacétone. (6).

Je me suis proposé d'étudier la déshydratation de deux glycols acycliques de la série de l'oenanthol; les résultats obtenus concordent avec les données énoncées ci-dessus concernant la déshydratation des glycols en série acyclique.

C'est ainsi que l'hexyldiméthylglycol se déshydrate sans trans-

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. phys. chim.* (8), t. **16**, p. 237-257.
(2) Mlle J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 856.
(3) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 126.
(4) Mlle J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **34**, p. 1660.
(5) STOERMER, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 2302; M. TIFFENEAU, *C. R.*, t. **143**, p. 127.
(6) MM. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* 1923, t. **33**, p. 195.

position en donnant l'hexylisopropylcétone C^6H^{13}-CO-CH$(CH^3)^2$ que j'ai identifiée avec le produit synthétique obtenu en faisant agir le bromure de Mg-isopropyle sur l'heptane-nitrile.

De même, l'hexyldiphénylglycol se déshydrate sans transposition en donnant la diphényl-1.1-octanone-2 C^6H^{13}-CO-CH$(C^6H^5)^2$ que j'ai caractérisée par oxydation en benzophénone.

Ces faits confirment donc les conclusions formulées plus haut. En série acyclique, la déshydratation des glycols s'effectue sans transposition, même lorsque le radical attaché au carbone supportant la fonction alcool secondaire possède un nombre d'atomes de carbone égal à celui du radical phényle ; d'autre part, la présence de ce radical n'est pas suffisante pour que la déshydratation du glycol s'accompagne de transposition moléculaire ; il faut encore que ce radical soit directement attaché au carbone supportant la fonction alcool secondaire.

Au cours de ce travail, j'ai pu, sur un des glycols étudiés, C^6H^{13}-CHOH-COH$<{C^2H^5 \atop C^4H^9}$ isoler les deux formes stéréoisomères prévus par la théorie.

MM. Tiffeneau et Mlle J. Lévy (1) ont montré qu'on pouvait obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces isomères en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux. Cette constatation ayant été faite en série cyclique, j'ai tenu à la vérifier dans la série de l'œnanthol, c'est-à-dire en série acyclique.

Dans un tout autre ordre d'idées j'ai, sur le type des glycols ci-dessus, préparé un certain nombre de glycols acycliques en vue d'étudier systématiquement les variations de leur pouvoir hypnotique. J'ai aussi préparé, sur le type du méthyldiéthylglycol, plusieurs séries de glycols dans lesquels le radical méthyle est remplacé par des radicaux plus riches en carbone : propyle, isopropyle, isobutyle, hexyle, et les radicaux éthyles, par d'autres radicaux cycliques et acycliques.

Tous ces glycols trisubstitués sont doués de propriétés hypnotiques (2) comme les aryldialcoylglycols (3). Le pouvoir hypnotique de ces glycols est fonction de la grandeur et du nombre des radicaux substituants, la présence d'un radical acyclique n'est donc pas indispensable pour constituer ou renforcer le pouvoir hypnotique.

Partie expérimentale.

I. Glycols dérivés des aldéhydes butylique et valérique.

1. *Propyldiéthylglycol. Syn. éthyl-3-heptane-diol-3.4.*

C^3H^7-CHOH-COH-$(C^2H^5)^2$.

La préparation de ce glycol nécessite tout d'abord l'obtention de l'α-oxypentanoate d'éthyle sur lequel on fait agir ultérieurement le bromure de magnésium-éthyle.

(1) Tiffeneau et Mlle J. Lévy, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1724.
(2) P. Nicolle, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1924, t. **31**, p. 433.
(3) MM. Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1923, t. **10**, p. 1343.

a) *Préparation de l'α-oxypentanoate d'éthyle* (1). C^3H^7-CHOH-$CO^2C^2H^5$. — On part de l'aldéhyde butylique normal qu'on transforme en cyanhydrine; puis par alcoolyse, celle-ci donne l'éther cherché.

La combinaison bisulfitique obtenue à partir d'une molécule d'aldéhyde butylique normal est délayée dans un peu d'eau et additionnée d'une solution de cyanure de sodium (100 gr. dans q. s. d'eau). Le pentane-oxynitrile formé surnage sous forme d'une couche huileuse qui est recueillie par décantation. Les eaux sont épuisées à l'éther. On fait passer dans cette solution éthérée de cyanhydrine maintenue à 0°, préalablement séchée et additionnée de 50 gr. d'alcool absolu, un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. On a ainsi le chlorhydrate d'imino-éther en solution dans l'éther. On le saponifie en versant la solution sur un entonnoir garni de glace. Les liquides recueillis sont épuisés à l'éther; les éthers séchés sont filtrés et distillés au bain-marie. Il reste 35 gr. d'éther-sel brut qui, distillé sous 760, passe de 170 à 180° (2).

b) *Préparation du propyldiéthylglycol.* — Pour obtenir ce corps on fait réagir sur du bromure de magnésium-méthyle obtenu avec 67 gr. de bromure d'éthyle et 15 gr. de Mg, 23 gr. d'éther-sel qu'on fait tomber goutte à goutte. On chauffe modérément au bain-marie pendant quelques heures. On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise les eaux à l'éther. Le glycol isolé par distillation de l'éther est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; il fond à 45-46°.

c) *Propriétés.* — Fines aiguilles très solubles dans l'eau (2,3 0/0 à 15°) très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther de pétrole. Saveur fraîche un peu amère, entièrement dépourvue de l'odeur typique de l'aldéhyde.

Analyse. — Subst., 0gr,1500; CO^2, 0gr,34731; H^2O, 0gr,1671. — Calculé pour $C^9H^{20}O^2$: C 0/0, 68,12; H 0/0, 12,50. — Trouvé : C 0/0, 68,01; H 0/0, 12,37.

2. *Isopropyldiméthyglycol. Syn. : diméthyl-2.4-pentane-diol.-2.3.*

$$(CH^3)^2{=}CH\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Ce glycol s'obtient par action de l'iodure de Mg-méthyle sur l'α-oxyisopentanoate d'éthyle préparé lui-même à partir de l'aldéhyde isobutylique.

a) *Préparation de l'α-oxy-isopentanoate d'éthyle.* — $(CH^3)^2$=CH-CHOH-CO^2.C^2H^5. — Cet éther s'obtient par la même méthode que l'α-oxypentanoate d'éthyle en remplaçant l'aldéhyde butylique normal par l'aldéhyde isobutylique. La combinaison bisulfitique cristallisée se forme beaucoup plus facilement. (Rendt 75 0/0.) A partir

(1) MENOZZI, *Gazz. chim. Ital.*, t. 14, p. 19.
(2) JUSLIN, *D. ch. G.*, t. 17, p. 2505.

de celle-ci la cyanhydrine puis le chlorhydrate d'imino-éther s'obtiennent de la même manière. L'éther-sel est un liquide qui distille vers 170° sous 760 mm.

b) *Préparation de l'isopropyldiméthylglycol.* — Ce glycol a été obtenu en faisant agir dans les conditions déjà indiquées, l'éther-sel précédent sur l'iodure de Mg méthyle.

Il cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles brillantes, fusibles à 59°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther de pétrole.

Analyse — Subst., 0gr,1643 ; CO^2, 0gr,4084 ; H^2O, 0gr,1902. — Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: C 0/0 68,12 ; H 0/0, 12,59. — Trouvé : C 0/0, 67,82 ; H 0/0 12,86.

3. *Isopropyl-diéthylglycol. Syn. : méthyl-5-éthyl-3-hexane-diol-3.4.*

$$(CH^3)^2\ CH\text{-}CHOH\text{-}COH\langle{}^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

Même préparation que ci-dessus en remplaçant l'iodure de méthyle par le bromure d'éthyle.

Recristallisé dans l'éther de pétrole, ce glycol fond à 76°. Belles aiguilles, peu solubles dans l'eau froide (0,75 0/0 à 15°) assez solubles dans l'eau chaude (2 0/0 à 80°) très solubles dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole.

4. *Isobutyldiméthylglycol. Syn. : diméthyl-2.5-hexane-diol.2.3*

$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}COH\text{-}(CH^3)^2.$$

Ce glycol est préparé par action de l'iodure de Mg-méthyle sur l'α-oxyisohexanoate d'éthyle.

a) *Préparation de l'α-oxyisohexanoate d'éthyle.* $(CH^3)^2=CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CO^2C^2H^5$ (1). — Une molécule d'aldéhyde isovalérique (86 gr.) est transformée successivement, suivant la méthode indiquée ci-dessus, en combinaison bisulfitique (2) en cyanhydrine, en chlorhydrate d'imino-éther et enfin en éther-sel (51 gr.) qui distille à la pression ordinaire vers 180-185°.

b) *Préparation de l'isobutyldiméthylglycol.* — Ce glycol a été obtenu par l'action de l'iodure de Mg-méthyle sur l'isobutylglycolate d'éthyle. A l'état brut, c'est un liquide huileux, d'odeur agréable, de saveur fraîche. On élimine l'éther-sel qui n'a pas réagi, en le saponifiant par la potasse alcoolique. Le glycol distille de 100 à 105° sous 20 mm. Densité 0,925. Il est soluble dans l'alcool, l'éther de pétrole et peu soluble dans l'eau.

(1) Erlenmeyer et Sigel, *Ann. Lieb.*, t. **177**, p. 106. Ley, *J. R. Ch.*, t. 9, p. 143.

(2) Limpricht, *Ann. Lieb.*, t. **97**, p. 370.

5. *Isobutyldiéthylglycol. Syn : éthyl-3-méthyl-6-heptanediol-3.4.*

$(CH^3)^2=CH-CH^2-CHOH-COH-(C^2H^5)^2$.

Préparation. On fait agir sur le bromure de Mg-éthyle 34 gr. d'isobutylglycolate d'éthyle. On obtient ainsi 32g,2 de glycol brut, qui cristallise par refroidissement en aiguilles blanches qui sont fusibles à 75-76°. Il est peu soluble dans l'eau (0,44 0/0 à 15°), assez soluble dans l'huile, très soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst. : 0gr,1769; CO^2, 0gr,4447; H^2O, 0,2052. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C 0/0, 68,96; H 0/0, 12,64. — Trouvé : C 0/0, 68,55; H 0/0, 12,88.

6. *Isobutyldipropylglycol. Syn. : Propyl-4-méthyl-7-octanediol.*

$(CH^3)^2=CH-CH^2-CHOH-COH-(C^3H^7)^2$.

Ce glycol s'obtient en versant de l'isobutylglycolate d'éthyle sur un excès de bromure de Mg-propyle. Débarrassé de la majeure partie de son huile sur une assiette poreuse, il peut être purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole refroidi, et fond vers 59-60°. Il est très peu soluble dans l'eau.

Amide α-oxyisohexanoïque. $(CH^3)^2=CH-CH^2-CHOH-CO-NH^2$.

Cette amide a été obtenue par l'action de l'ammoniaque concentrée sur l'éther-sel correspondant. Elle se forme assez difficilement. A la longue, après agitation, l'amide cristallise. Purifiée dans la benzine, elle fond à 51-52°. Elle est très soluble dans l'alcool et peu dans l'éther de pétrole.

II. Glycols dérivés de l'aldéhyde œnanthylique.

$$C^6H^{13}-CHOH-COH\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

A partir de l'œnanthol (heptanal) j'ai préparé deux séries de glycols bisubstitués, les uns symétriquement (R=R'), les autres disymétriquement. Les premiers s'obtiennent tous par l'action d'un dérivé organo-magnésien sur l'hexyglycolate d'éthyle.

a) *Glycols symétriquement disubstitués.*

1. *Hexyldiméthylglycol. Syn. : Méthyl-2-nonane-diol-2.3.*

$C^6H^{13}-CHOH-COH(CH^3)^2$.

a) *Préparation de l'α-oxyoctanoate d'éthyle* $C^6H^{13}-CHOH-CO^2C^2H^5$. — Une molécule d'œnanthol est combinée au bisulfite de soude; la combinaison bisulfitique, qui se forme très facilement (rende-

ment = 84 0/0) est transformée en cyanhydrine ou nitrile de l'acide α-oxyoctanique avec un rendement de 95 0/0.

Cette cyanhydrine traitée, se transforme en chlorhydrate d'iminoéther, puis en éther-sel qui distille sous 760 mm. de 230-235°.

b) *Préparation de l'hexyldiméthylglycol.* — En faisant réagir sur l'iodure de Mg-méthyle obtenu avec 9gr,6 de Mg et 56 gr. d'iodure de méthyle, 18 gr. d'hexylglycolate d'éthyle, on recueille 18gr,5 de glycol liquide. Après 2 rectifications successives on obtient sous 21 mm. une première fraction de 115 à 125°, une seconde de 125 à 139°. Aucune des deux fractions ne cristallise. Ce liquide est huileux, à peine coloré, il possède une odeur forte, agréable, une saveur fraîche et piquante. Il est peu soluble dans l'eau : 0,16 0/0. Densité à 0° = 0,9375.

c) *Déshydratation de l'hexyldiméthylglycol : obtention de l'hexylisopropylcétone.* Dans un flacon à large ouverture, refroidi par un bain d'eau glacée, contenant 100 cc. d'acide sulfurique concentré, on ajoute 10 gr. de glycol, par petites fractions, en agitant constamment. Celui-ci se dissout à mesure, en donnant une coloration rouge brun. Quand l'addition est terminée, on laisse en contact pendant une heure, puis on verse le mélange dans l'eau glacée. On épuise à l'éther. La solution éthérée préalablement séchée sur du sulfate de soude, est distillée au bain-marie. Il reste, après évaporation de l'ether, 10 gr. d'un liquide qui est l'hexylisopropylcetone. C^6H^{13}-CO-$CH(CH^3)^2$. Ce liquide ne donne ni semicarbazone, ni oxime. Il distille à la pression ordinaire de 200 à 202°. Sa densité est de 0,843 à 0°.

Ces constantes correspondent à l'hexylisopropylcétone décrite par Fuchs (1). Eb. = 200-210° sous 760 mm. d = 0,841 à 15°. Je l'ai d'ailleurs préparée par synthèse et je l'ai identifiée avec le produit ci-dessus.

d) *Synthèse de l'hexylisopropylcétone.* — L'anhydride acétique transforme l'aldoxime de l'œnanthol en nitrile et celui-ci par l'action du bromure de Mg-isopropyle fournit la cétone cherchée. L'œnantholaldoxime fusible à 51° (2) a été obtenue en faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine (228 gr.) sur l'œnanthol (1 mol.) en présence de carbonate de soude avec un excès d'anhydride acetique. On chauffe pendant 5 heures à reflux, on isole par distillation l'heptane-nitrile qui bout à 175-180°. C'est un liquide reconnaissable à sa forte odeur de cumin.

e) *Hexylisopropylcétone.* — Sur du bromure de Mg-isopropyle préparé au moyen de 15 gr. de Mg (2 molécules pour 1 de nitrile) et de 80 gr. de bromure d'isopropyle, on verse petit à petit 36 gr. de nitrile. Le produit de la réaction est chauffé doucement au B.-M.. décomposé par de la glace, puis épuisé à l'éther. On isole ainsi un liquide qui distille vers 200° sous 700 mm. Sa densité est à 0° D = 0,838. Il ne donne ni semicarbazone. ni oxime.

C'est donc bien une cétone identique au produit de déshydrata-

(1) Fuchs, *Journ. Soc. chim. Russe*, t. 7, p. 334.
(2) Westenberger, *D. ch. G.*, t. 16, p. 2992.

tion de l'hexyldiméthylglycol. Le glycol s'est donc bieu déshydraté sans transposition moléculaire d'après la réaction suivante :

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH-}CH^3 \xrightarrow{+H^2O} C^6H^{13}\text{-CO-CH-}CH^2$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3$$

2. *Hexyldiéthylglycol. Syn. Ethyl-3-décane-diol-3.4.*

$$C^6H^{18}\text{-CHOH-COH-}(C^2H^5)^2.$$

On le prépare en faisant agir 47 gr. d'hexylglycolate d'éthyle sur du bromure de Mg-éthyle, on obtient 50 gr. de glycol qui cristallise par refroidissement.

Ce glycol est entièrement soluble dans la plupart des solvants organiques; il peut être obtenu pur par cristallisation dans les fractions les plus légères de l'éther de pétrole maintenu dans un mélange réfrigérant. Il fond à 45-46°. Il est très peu soluble dans l'eau : 0,07 0/0 ; assez soluble dans l'huile d'olive : 1 0/0.

Analyse. — Subst. : 0gr,16202; CO^2, 0,4159; H^2O, 0,1823. — Calculé pour $C^{12}H^{26}O^2$: C 0/0, 71.28; H 0/0, 12.87. — Trouvé : C 0/0, 70.79; H^2O, 12.64.

3. *Hexyldipropylglycol. Syn. Propyl-4-undécanediol-4.5.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH-}(C^3H^7)^3.$$

Préparation : on opère comme ci-dessus. 47 gr. d'éther-sel traitée par du bromure de Mg-propyle (24 gr. de Mg et 71 gr. de bromure de propyle), permettent d'obtenir 60 gr. de glycoi. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 57-58°. Il est très soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther de pétrole, très peu soluble dans l'eau (0,0016 0/0) ; assez soluble dans l'huile (1,20 0/0).

4. *Hexyldibutylglycol. Syn. Butyl-5-dodécanediol-5.6.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH-}(C^4H^9)^2.$$

20 gr. d'hexylglycolate d'éthyle réagissent sur le bromure de Mg-*n*-butyle pour donner 35 gr. de glycol brut qui cristallise facilement. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 73-74°. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau (0,0005 0/0) mais beaucoup plus soluble dans l'huile (1,55 0/0).

5. *Hexyldiphénylglycol. Syn. diphényl-1.1-octanediol-1.2.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH-}(C^6H^5)^2.$$

a) *Préparation.* — On verse 18gr,8 d'hexylglycolate d'éthyle ; sur une solution éthérée de bromure de Mg-phényle (9gr,5 de Mg, 62gr,8 de C^6H^5Br). Le glycol obtenu cristallise (31 gr.). Recristallisé dans l'alcool, il fond à 102-103°. Insoluble dans l'eau, il est peu

soluble dans l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, soluble dans le benzène.

Analyse. — Subst. : 0gr,25 ; C 0/0, 0,7854 ; H^2O, 0,19675. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O^2$: C 0/0, 80.53 ; H 0/0, 8.72. — Trouvé : C 0/0, 79.67 ; H 0/0, 8.74.

b) *Déshydratation de l'hexyldiphénylglycol.* — Ce glycol est déshydraté de la même manière que l'hexyldiméthylglycol par l'acide sulfurique concentré (30 gr. de glycol pour 300 cc. d'acide sulfurique). L'hexylbenzhydrylcétone C^6H^{13}-CO-CH-$(C^6H^5)^2$ qui a dû se former est isolée comme il a été indiqué pour l'hexylisopropylcétone. C'est un liquide jaune qui distille sous 12 mm. passe de 210 à 220°.

Semicarbazone — Traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution hydroalcoolique, ce produit donne un précipité qui est séché. Les aiguilles obtenues par cristallisation dans l'alcool fondent à 121°.

Régénération de la cétone. — 30 gr. de la semicarbazone précédente sont traités par 200 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0 à l'ébullition pendant 1/2 heure. L'huile isolée distille à 225-230° sous 20 mm. Densité à 0° = 1,022.

Oxydation du produit cétonique ci-dessus. — On traite la cétone ci-dessus (5 gr.) par 33 cc. d'une solution acétique d'anhydride chromique à 10 0/0 (un assez fort excès). On chauffe au réfrigérant à reflux pendant 1/2 heure. Les produits neutres isolés par épuisement à l'éther et neutralisation par le carbonate de soude cristallisent immédiatement et fondent à 45°. Le mélange de ce produit avec un cristal de benzophénone n'abaisse pas le point de fusion. L'oxydation a donc eu lieu suivant la formule :

$$C^6H^{13}\text{-CO-CH}\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\end{cases} + O \longrightarrow (C^6H^5)^2CO + C^6H^{13}\text{-COOH}$$

La cétone oxydée est bien l'hexylbenzhydrylcétone et l'hexyldiphénylglycol se déshydrate sans transposition. Il s'ensuit donc que la présence du radical phényle ne suffit pas pour qu'il y ait transposition, il faut encore que ce radical soit directement attaché au carbone supportant la fonction alcool secondaire.

b) *Glycols dissymétriquement di-substitués dérivés de l'œnanthol.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH}\begin{cases}R\\R'\end{cases}$$

Ces glycols dissymétriques sont préparés à partir de l'amide α-oxyoctanoïque.

Par l'action d'un premier dérivé organo-magnésien sur cette amide, on obtient la cétone-alcool correspondante (1). Celle-ci est ensuite transformée en glycol par action d'un second dérivé organo-magnésien différent du premier.

(1) Béis. *Chem. Central.*, 1903, t. 2, p. 1110.

Je décrirai en passant les cétones-alcools que j'ai préparées, ce sont des liquides huileux, le plus souvent colorés en jaune. Ils donnent des semicarbazones et des oximes et réduisent la liqueur de Fehling.

Les rendements que j'ai observés en série acyclique, sont très supérieurs à ceux que Wren (1) et M. Tiffeneau indiquent pour la série cyclique.

Préparation de l'amide α-oxyoctanoïque C^6H^{13}-CHOH-CO-NH^2. — Cette amide peut se préparer comme l'indiquent quelques auteurs (2) en traitant une partie de la cyanhydrine de l'œnanthol par une partie 1/2 d'acide chlorhydrique de densité 1,19. $R^t = 80$ 0/0. Cette méthode excellente pour de petites quantités ne permet pas de transformer des quantités plus importantes de cyanhydrine en amide. On n'évite jamais entièrement la formation d'acide, ainsi que la régénération d'une certaine quantité d'œnanthol. Pour la préparation de l'amide α-oxyoctanoïque, j'ai employé le procédé suivant : on fait passer dans la solution éthérée de cyanhydrine un courant de gaz chlorhydrique. Puis on verse cette solution dans l'eau; l'amide précipite. Elle est essorée, lavée à l'eau et à l'ether et peut être ainsi utilisée (R^t 70 0/0).

1. *Hexylméthyléthylglycol. Syn. Méthyl-3-décane-diol-3.4.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH}\left\langle\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

On peut obtenir ce glycol en faisant agir soit le bromure de Mg-éthyle sur la cétone-alcool : C^6H^{13}-CHOH-CO-CH^3, soit l'iodure de magnésium-methyle sur la cétone-alcool : C^6H^{13}-CHOH-CO-C^2H^5. Ces deux méthodes semblent fournir le même glycol, mais il est possible que les deux produits ainsi obtenus ne soient pas nécessairement identiques. mais leur état liquide ne permet pas de les distinguer. Nous verrons plus loin, en effet, qu'en intervertissant l'ordre d introduction des radicaux, on peut dans des cas analogues obtenir deux glycols stéréoisomères solides de points de fusion différents.

Préparation de l'hexylméthyléthylglycol.

Première méthode : Action du bromure de magnésium-éthyle sur l'hexylacétylcarbinol.

a) *Préparation et propriétés de l'hexylacétylcarbinol.*

Syn. nonanol-3-one-2 (C^6H^5-CHOH-CO-CH^3).

Au composé organo-magnésien préparé en versant goutte à goutte 70gr,5 d'iodure de méthyle sur 12 gr. de Mg dans l'éther

(1) S. WREN, *Chem. Soc.*, 1893, t. **95**, p. 1583. — M TIFFENEAU et Mlle LÉVY, *Bull. Soc. chim.* (4e), 1923, t. **33**, p. 735; (4e), 1925, t **38**, p. 1247.
(2) ERLENMEYER et SIEGEL, *Lieb. Ann.*, t. **177**, p. 103.

anhydre, on ajoute l'amide (10 gr.) en agitant fréquemment. Le mélange est alors chauffé au B.-M. pendant quelques heures, puis décomposé par de la glace et de l'acide sulfurique au 1/5. Les eaux sont épuisées à l'éther, la solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude, puis distillée au B.-M.

Il reste 8 gr. de cétone-alcool brute.

Cette cétone-alcool distille sous 31 mm. de 125 à 130° : c'est un liquide jaune clair, qui brunit à la longue, de densité D = 0,9513. Il réduit la liqueur de Fehling. La semicarbazone purifiée par cristallisation fond à 184°.

b *Action du bromure de magnésium-éthyle sur l'hexylacétylcarbinol.* — Sur du bromure de Mg-éthyle, obtenu par l'action de 49 gr. de bromure d'éthyle sur 10gr,9 de Mg, on verse une solution de 17gr,9 de la cétone-alcool ci-dessus. Le mélange est chauffé une heure au B.-M. puis décomposé par de la glace et épuisé à l'éther. Après distillation de l'éther, il reste 20 gr. d'un liquide huileux qui distille sous 19 mm. de 126 à 142°. Densité = 0,940.

Deuxième méthode : Action de l'iodure de Mg-éthyle sur l'hexylpropionylcarbinol.

a *Préparation de l'hexylpropionylcarbinol. Syn. Décanol-4-one-3.*

$$C^6H^{13}\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^2H^5$$

Comme il a été indiqué pour la cétone-alcool méthylée, on traite 25 gr. d'amide par de l'iodure de Mg-éthyle. On isole 10 gr. de cétone-alcool, qui distille sous 21 mm. de 126 à 131°.

C'est un liquide jaune de densité à 0° = 0,9349, réduisant la liqueur de Fehling. La semicarbazone fond à 121°.

b *Action de l'iodure de Mg-méthyle sur l'hexylpropionylcarbinol.* — En versant 9 gr. de la cétone-alcool précédente sur l'iodure de Mg-méthyle, on obtient le même glycol que ci-dessus caractérisé par sa densité à 0° = 0,939.

2. *Hexylméthylpropylglycol. Syn. Méthyl-4-undecane-diol 4.5.*

$$C^6H^{13}\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\end{cases}$$

La préparation de ce glycol comporte deux réactions successives formation de l'hexylbutyrylcarbinol, puis action sur celui-ci de l'iodure de magnésium-éthyle.

a *Préparation de l'hexylbutyrylcarbinol. Syn. Undécanol-5-one-4.*

$$C^6H^{13}\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^3H^7.$$

On obtient cette cétone-alcool par action du bromure de Mg-propyle sur l'amide oxyoctanoïque; avec 65 gr. d'amide et après deux rectifications dans le vide, on obtient 36 gr. de cétone-alcool

distillant à 134-136° sous 18 mm. et réduisant à chaud la liqueur de Fehling.

C'est un liquide jaune de saveur brûlante; de densité à 0° = 0,9243. Sa semicarbazone purifiée par cristallisation dans l'alcool se décompose sans fondre à 220°. Son point de fusion instantanée est 258-260°.

b) *Préparation du glycol.* — On opère comme pour l'hexylméthyléthylglycol. La cétone-alcool (undécanol-1 5-one-4) est traitée par l'iodure de magnésium-éthyle. Le glycol obtenu est un liquide épais, de densité 0,9355 qui distille sous 18 mm. à 150°. Rt 46 0/0.

3. *Hexylméthylphénylglycol. Syn. Phényl-2-nonanediol-2.3.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH}\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\end{cases}$$

a) *Préparation de l'hexylbenzoylcarbinol. Syn. Phényloctanol-2-one-1.* C^6H^{13}-CHOH-CO-C^6H^5. — A 9gr,6 de magnésium recouvert d'éther anhydre, on ajoute dans les conditions indiquées ci-dessus 62 gr. de bromobenzène puis 15gr,8 d'amide.

Le produit isolé distille sous 36 mm. à 200°.

b) *Préparation du glycol.* — Sur 5 gr. de cette cétone-alcool, on fait agir un léger excès d'iodure de Mg-méthyle. On obtient ainsi un liquide qui distille de 160 à 180° sous 16 mm.

4. *Hexyléthylbutylglycol. Syn. Ethyl-5-dodécanediol-5.6.*

$$C^6H^{13}\text{-CHOH-COH}\begin{cases}C^2H^5\\C^4H^9\end{cases}$$

Ce glycol peut exister sous deux formes suivant la méthode de préparation employée. En partant de la cétone-alcool C^6H^{13}-CHOH-CO-C^2H^5, j'ai obtenu un isomère F. à 61°. En partant de la cétone-alcool C^6H^{13}-CHOH-CO-C^4H^9 j'ai obtenu un isomère F. à 49° (1).

De semblables constatations avaient déjà été faites pour les glycols cycliques dérivés (2) de cétones-alcools possédant comme celle dont je suis parti, un carbone asymétrique. Il semble donc que ce soit là un fait général.

Comme ces auteurs, j'ai appelé α-l'isomère dans lequel le radical de poids moléculaire moindre est introduit le premier.

Isomère α.

Préparation : On fait réagir 8 molécules de bromure de Mg-butyle sur la cétone-alcool C^6H^{13}-COH-CO-C^2H^5 (voir ci-dessus). Le complexe est décomposé à la manière habituelle. Le résidu de l'opération cristallise au bout d'un temps assez long. Purifié par cristal-

(1) La pureté de ce produit n'étant pas absolument certaine cette question est encore à l'étude.

(2) M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy, *C. R.*, t. 178, n° 21, p. 1723.

lisation dans l'éther de pétrole, il fond à 61°. Il est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'huile, moins dans l'éther de pétrole, très peu dans l'eau : 0,0016 0/0.

Isomère β.

a) *Préparation de l'hexyl-n-valérylcarbinol. Syn. dodécanol-6-one-5.*

C^6H^{13}-CHOH-CO-C^4H^9.

Sur le dérivé magnésien obtenu avec 137 gr. de bromure de butyle normal et 24 gr. de magnésium, on fait réagir 20 gr. d'amide.

On isole un liquide jaune qui distille à 145-146° sous 19 mm. D_{0} = 0,904. La semicarbazone a pour point de fusion instantanée 270°.

b) *Préparation du glycol* (isomère β). — La cétone-alcool (14^gr^,5) est versée sur de l'iodure de Mg éthyle 8^gr^,7 de Mg et 56 gr. de C^2H^5I. On obtient 20 gr. de glycol qui reste très longtemps huileux. Ce liquide est traité par la vapeur d'eau qui entraîne la cétone-alcool n'ayant pas réagi. Le résidu entraîné est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole et fond à 46-47°.

(Laboratoire de M. Tiffeneau, Hôpital Boucicaut.)

N° 7. — Transposition semipinacolique. Nécessité de la présence du radical phényle dans les transpositions moléculaires (2e mémoire); par Mlle Jeanne LEVY.

(27.11.1925.)

Dans un précédent mémoire (1) j'ai montré que dans le groupe des α-glycols trisubstitués, certaines conditions doivent être nécessairement remplies pour que la déshydratation de ces glycols s'accompagne de transposition moléculaire.

Alors qu'avec les glycols trisubstitués de la série cyclique qu'il s'agisse des alcoylhydrobenzoïnes ou des dialcoylphénylglycols, la transposition est de règle, il n'en est plus de même en série exclusivement acyclique ou même en série cyclique quand le radical arylé n'occupe pas une position strictement déterminée.

Que l'on admette la déshydratation vinylique ou la déshydratation semihydrobenzoïnique suivie d'une transposition de l'aldéhyde formée, on obtient pour chacun de ces glycols une cétone du type ci-dessous :

R-CHOH-COH<(R')(R') → (1) R-COH=C<(R')(R') → R-CO-CH<(R')(R')

R-CHOH-COH<(R')(R') → (2) CHO-C(R)(R')(R') → R-CO-CH<(R')(R')

(1) Jeanne Lévy, *Bull.* (4), 1923, t. **33** p. 1655.

Cette formation de cétone a été constatée (1) dans les divers cas suivants :

1° En série exclusivement acyclique pour $R = CH^3$ (1), pour $R = C^6H^{13}$ (2) et aussi pour un radical mixte $R = C^6H^5\text{-}CH^2$ (1).

2° En série cyclique en faisant $R' = C^6H^5$, comme dans les glycols de formule R — CHOH-COH-$(C^6H^5)^2$, la déshydratation a encore lieu sans transposition dans tous les cas où R est un radical acyclique tel que CH^3 (3) ($C^4H^9_{iso}$ (4), C^6H^{13} (2) ou encore un radical mixte tel que le benzyle $C^6H^5\text{-}CH^2$ (1).

3° Enfin les glycols R-CHOH-COH$<^{R}_{C^6H^5}$ dans lesquels R est un radical acyclique (5) se déshydratent sans transposition apparente (6).

Jusqu'ici pour expliquer ces différences profondes dans le mode des déshydratations des divers glycols, j'ai pu, sinon en déterminer les causes, du moins en fixer les conditions en précisant les particularités de structure pour lesquelles se produisaient l'un ou l'autre mode de déshydratation.

Pour ce qui concerne l'interprétation à donner à ces phénomènes, je me suis démandé si la capacité affinitaire des divers radicaux ne constituait pas un facteur important et j'ai entrepris des recherches sur quelques nouveaux glycols dans lesquels je me suis efforcé d'introduire comme substituants, des radicaux à capacité affinitaire très différente. J'ai ainsi préparé trois nouveaux glycols dont j'ai étudié la déshydratation ; le méthyldibenzylglycol, le méthyldiphénylbutanediol et le tétraphénylbutanediol. Voici pour chacun d'eux, les résultats obtenus :

Pour le *méthyldibenzylglycol* CH^3-CHOH-COH$(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$ glycol dans lequel le radical CH^3 voisin de la fonction alcool secondaire est un radical à capacité affinitaire assez forte, tandis que les deux autres substituants (benzyle) sont de très faible capacité affinitaire, la déshydratation a fourni une cétone de même squelette carboné CH^3-CO-CH$(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$, donc sans transposition moléculaire apparente.

On sait qu'il n'en est pas de même avec le *phényldibenzylglycol* C^6H^5-CHOH-COH$(CH^2C^6H^5)^2$ qui ne diffère du précédent que par le radical méthyle remplacé par un phényle et qui donne lieu à une déshydratation avec transposition et formation de diphényl-1.3-benzyl-1-propane-2. $^{C^6H^5}_{C^2H^5.CH^2}>$CH-CO-$CH^2\text{-}C^6H^5$ (7).

Avec le *méthyldiphényl-butanediol* $(C^6H^5)^2$CH-CHOH-COH$<^{CH^3}_{CH^3}$ dans lequel le radical voisin de la fonction alcool secondaire pos-

(1) J. Lévy, *Loc. cit.*
(2) P. Nicolle, Thèse d'université de pharmacie, décembre 1924.
(3) Stoïmer. *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2302.
(4) M. Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 127.
(5) M. Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 195.
(6) M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 742. Il se pourrait, en effet, qu'il y ait tout de même une transposition suivant le processus (2) indiqué ci-dessus.
(7) M. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 113.

sède une très faible capacité affinitaire $(C^6H^5)^2$-CH tandis que les autres radicaux ont une capacité affinitaire assez forte, on constate que la déshydratation fournit la diphényl-1-méthyl-3-butanone-2

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CO\text{-}CH \!<\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

sans transposition moléculaire apparente.

Enfin, le cas de la *tétraphénylpropanediol* $(C^6H^5)^2$-CH-CHOH-COH-$(C^6H^5)^2$ qui possède d'un côté deux radicaux très forts et de l'autre un radical très faible, conduit à la tétraphénylpropanone-2. $(C^6H^5)^2$-CH-CO-CH-$(C^6H^5)^2$ sans modification du squelette carboné.

En définitive dans tous les cas, quelle que soit la concentration des réactifs employés (acide sulfurique dilué ou concentré) et quelles que soient les capacités affinitaires faibles et fortes des radicaux substituants, les seuls produits de déshydratation obtenus ont été les produits cétoniques formés sans transposition moléculaire.

La présence du radical phényle au voisinage immédiat de la fonction alcool secondaire nous apparaît donc, une fois de plus, comme indispensable pour réaliser les transpositions semihydrobenzoïniques et nous ne savons pas à quelle cause attribuer cette propriété particulière des radicaux cycliques.

Partie expérimentale.

Méthyldibenzylglycol. Syn : phényl-1-benzylbutanediol-2.3.

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}COH \!<\! \begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$$

Préparation et propriétés : Ce glycol a été obtenu par action du chlorure de magnésium-benzyle sur le lactate d'éthyle. A une solution éthérée de chlorure de benzyle préparée avec 24 gr. de Mg et 126gr,5 de chlorure de benzyle (4 mol.) on ajoute lentement 29gr,5 de lactate d'éthyle dissous dans un égal volume d'éther. La réaction est assez violente et lorsque tout le lactate d'éthyle est ajouté, le produit se prend en une masse épaisse qu'on ne parvient que péniblement à décomposer par l'eau et l'acide sulfurique au 1/5; après épuisement à l'éther, les éthers sont distillés, et le résidu est entraîné à la vapeur d'eau. Le toluène et le dibenzyle dont la formation est impossible à éviter même en préparant le chlorure de Mg benzyle dans l'eau glacée, sont entraînés à la vapeur. La partie non entraînée est formée uniquement du méthyldibenzylglycol qui distille à 241-243° sous 34 mm. (38 gr.). C'est un produit légèrement jaunâtre, très visqueux qui se prend en une masse transparente par refroidissement et cristallise après un certain temps. Le produit solide difficilement saponifiable est fusible à 34-35°.

Déshydratation par l'acide concentré. On introduit 25 gr. de méthyl-dibenzylglycol dans 250 cc. SO^4H^2 à 66° maintenu à 0°.

L'acide se colore fortement en jaune orangé mais le produit ne se dissout pas dans l'acide. Il surnage et prend un aspect mou et gluant. Jeté dans l'eau et épuisé à l'éther, il garde son aspect visqueux et distille à 261-263° sous 34 mm.

Déshydratation par l'acide à 50 0/0. Le méthyldibenzylglycol (10 gr.) est chauffé à reflux pendant 6 heures avec 200 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0. Après refroidissement de la masse, le produit est repris à l'éther et séché. Sous 20 mm. il distille à 200-205°.

Mis en contact avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, il donne après quelques heures une semicarbazone qui purifiée par cristallisation dans l'alcool fond à 154-155°.

Ce produit a été identifié à la phényl-1-benzyl-2-butanone-3-$CH^3.CO.CH(CH^2.C^6H^5)^2$ préparée synthétiquement (voir ci-dessous).

Le mélange des deux semicarbazones fond à 154-155°.

La déshydratation a donc lieu sans transposition moléculaire apparente.

Phényl-1-benzyl-2-butanone-3 $CH^3.CO.CH(CH^2.C^6H^5)^2$.

Cette cétone est préparée par oxydation de l'alcool secondaire correspondant, le phényl-1-benzyl-2-butanol-3 préparé lui-même par action de l'iodure de Mg méthyle sur l'aldéhyde dibenzylacétique (1).

Préparation du phényl-1-benzyl-2-butanol-3. A une solution éthérée d'iodure de Mg-méthyle préparée avec 14 gr. d'iodure de méthyle et 2^{gr}, 4 de Mg, on ajoute 12 gr. d'aldéhyde dibenzylacétique. La masse est chauffée au bain-marie pendant 1 h. 1/2. On décompose à la façon habituelle. Le produit isolé distille à 215-220° sous 25 mm. (12 gr.).

Oxydation du phény-1-benzyl-2-butanol-3. A 12 gr. d'alcool secondaire dilué dans 10 cc. d'acide acétique on ajoute peu à peu 33 cc. d'une solution à 10 0/0 d'anhydride chromique dans l'acide acétique. On ajoute cette solution peu à peu et en agitant. Le mélange devient vert. Quand tout l'anhydride chromique est ajouté, on chauffe pendant 30 minutes à douce ébullition. Puis on verse dans l'eau, on épuise à l'éther. Ces éthers sont alcalinisés, puis séchés et évaporés. Le résidu est distillé sous pression réduite. On recueille sous 28 mm. une première partie à 190-200° et une seconde partie 200-205°. Celle-ci se combine immédiatement au chlorhydrate de semicarbazone. Les cristaux essorés et cristallisés à nouveau dans l'alcool fondent à 154-155°. La semicarbazone de la phényl-1-benzyl-2-butanone-3 est identique à la semicarbazone du produit de déshydratation du méthyldibenzylglycol.

(1) Ce composé (Eb. = 200-210°) a été préparé suivant la méthode de Sommelet par M. Orékhoff qui dans un prochain mémoire décrira ses constantes physiques et ses dérivés cristallisés.

Benzhydryl-diméthylglycol Syn : Méthyl-3-diphényl-1-butanediol-2.3.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHOH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Ce glycol est obtenu par action de l'iodure de Mg-méthyle sur le diphénylméthylglycolate d'éthyle $(C^6H^5)^2CH.CHOH.CO^2C^2H^5$.

Cet éther-sel est préparé par action de l'eau sur le chlorhydrate d'imino-éther correspondant (1), lui-même obtenu en faisant agir HCl gazeux et sec sur la cyanhydrine correspondante en présence d'alcool absolu. Recristallisé dans l'éther de pétrole, le diphénylméthylglycolate d'éthyle fond à 66°.

Préparation et propriété du méthyl-3-diphényl-1-butanediol-2.3. A une solution éthérée d'iodure de Mg-méthyle préparé avec 7gr,1 de Mg et 42 gr. d'iodure de méthyle (4 mol.), on ajoute 20 gr. d'éther-sel dissous dans l'éther (1 mol.). La réaction est assez violente. Quand tout l'éther-sel est ajouté on chauffe au B.-M. 1 h. 1/2. Le produit est alors décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. La solution acide est épuisée à l'éther. Les éthers sont évaporés. Le résidu est chauffé avec une solution de potasse alcoolique au 1/5 afin de transformer le diphénylméthylglycolate d'éthyle n'ayant pas réagi, en acide soluble dans les eaux alcalines. Le méthyl-2-diphényl-4-butanediol isolé par épuisement à l'éther est distillé à 235-236° sous 37 mm.

C'est un liquide très visqueux qui distille très bien et qui se prend en une masse visqueuse par refroidissement mais qui ne cristallise pas dans les divers solvants.

Déshydratation. 5 gr. de ce produit sont ajoutés à 50 cc. de SO^4H^2 à 66° B et laissés en contact pendant deux heures. On jette l'acide qui a pris une coloration jaune foncé dans l'eau glacée. On épuise à l'éther. Le résidu cristallise par refroidissement. Le produit purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole fond à 76-77°. Il est identifié à la méthyl-3-diphényl-1.1-butanone-2 $(C^6H^5)^2.CH.CO.CH.(CH^3)^2$ préparée par MM. Tiffeneau et Oréhkoff (2).

La déshydratation du méthyl-2-diphényl-4-butanediol a donc lieu sans transposition moléculaire apparente.

Benzhydryldiphénylglycol.
Syn : Tétraphényl-1.1.3.3-propanediol-1.2.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CHOH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Ce glycol est obtenu par action du bromure de Mg-phényle sur le diphényl-méthylglycolate d'éthyle.

Préparation et propriétés. A une solution éthérée de bromure de

(1) Weise, *Lieb. An.*, t. **24**, p. 234.
(2) Tiffeneau et Oréhkoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33.

Mg-phényle préparée avec 16 gr. de Mg et 106 gr. de bromobenzène (4 mol.) on ajoute 45 gr. de diphénylméthylglycolate d'éthyle dissous dans l'éther. Quand tout l'éther-sel est ajouté, on décompose le produit par la glace et l'acide sulfurique dilué au 1/5. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et évaporés. Par refroidissement, le résidu cristallise en donnant 50 gr. de produit. On fait recristalliser dans l'alcool et le glycol fond à 110-111°.

Déshydratation par l'acide concentré. 10 gr. de glycol sont traités par 100 cc. de SO^4H^2 à 66° B et maintenus à 0° pendant 1 h. 1/2. L'acide prend une coloration verte. Le tout est jeté dans l'eau, épuisé à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés. Le résidu est un produit résineux qui se prend en masse quand on le traite par l'alcool méthylique. Le produit isolé fond à 131-132° et après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique les cristaux obtenus sont fusibles à 135-136°.

Déshydratation par l'acide dilué. Le tétraphénylpropanediol chauffé avec l'acide sulfurique à 50 0/0 donne un produit qui cristallisé plusieurs fois, fond à 133-135°.

Ce produit est la tétraphénylpropanone $(C^6H^5)^2CH.CO.CH(C^6H^5)^2$ qui fond à 136° (1).

(Laboratoire de M. Tiffeneau, Faculté des Sciences (P.C.N.).

N° 8. — Sur les stilbènes polynitrés; par M. I. A. PASTAK.

(12.10.1925.)

I. — Le stilbène, substance avec une double liaison, surpasse par sa stabilité, non seulement le diphénylacétylène mais le diphényléthane même; ce dernier, porté au rouge, perd deux H et se transforme en diphényléthylène (stilbène) (2).

Selon les idées développées par A. Werner et appliquées aux radicaux du noyau benzénique par Obermiller (3), nous pouvons supposer que les 2 restes phényliques en se liant avec le $—H^2C.CH^2$ consomment chacun plus d'une unité moyenne d'affinité du carbone; ce fait affaiblit la liaison entre les C les H de la chaîne aliphatique du diphényléthane; en même temps il réduit chez les stilbènes la double liaison à une forme qui les rapproche des substances saturées (4).

Le stilbène non substitué peut être préparé par la condensation

(1) STAUDINGER et GOLLER, *D. ch. G.*, t. **44**, p. 531.

(2) BARBIER, *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 1036.

(3) OBERMILLER, *J. pr. Ch.*, 1907, t. **75**, p. 1; et *Die Orient. Einflusse...*, Leipzig. 1911.

(4) A. WERNER (*D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1279) avait même supposé que le diphényléthylène ne peut pas additionner le brome. C'est une erreur : même les stilbènes polynitrés, qui se forment avec la plus grande facilité, donnent des dérivés dichlorés et dibromés (une série des dérivés pareils fut préparée par P. Pfeiffer et ses collaborateurs. *Annalen*, 1917, t. **412**, p. 72.)

du benzaldéhyde et de l'acide phénylacétique, portés dans un tube scellé à la température de 250° (1).

La substance formée perd CO^2 et donne le stilbène. C'est la réaction de Perkin prise dans sa forme la plus pure. Thiele et Escales (2) avaient modifié la réaction en abaissant la température jusqu'à 160°, en employant un catalyseur convenable (pipéridine) et en traitant par l'aldéhyde les toluènes polynitrés.

II. — Selon les théories actuelles on peut prévoir (3) que l'introduction des groupes acides (NO^2, etc.) en positions normales (2, 4, 6) par rapport à CH^3 augmente la différenciation intérieure du noyau aromatique; le carbone du CH^3 se trouve, par conséquent, plus fortement lié au noyau; il lui reste moins d'affinité pour retenir les H et ces derniers deviennent de plus en plus mobiles.

Ainsi, dans les conditions où j'avais travaillé :

a) Les *o*, *m* et *p*-mononitrotoluènes ne réagissaient pas; pour augmenter leur activité, Walter et Wetzlich (4), puis P. Pfeiffer et Sergejevskaja (5) ont travaillé avec l'acide nitrophénylacétique.

b) Le dinitro-2.6-toluène ne réagissait pas, ni en solution pyridique, ni en solution quinoléique bouillante. Thiele avait forcé la réaction en employant des conditions plus sévères.

c) Le dinitro-2.4 toluène réagit avec le benzaldéhyde à 80-100° et avec l'anisaldéhyde à froid.

d) Le dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène réagit avec le benzaldéhyde à froid, mais il fallut augmenter la température pour le faire entrer en réaction avec l'héliotropine.

e) Le trinitro-2.4.6-toluène apparaît (on pouvait le prévoir) comme le plus actif. Il réagit avec la plupart des aldéhydes à froid; avec les dinitro-2.4 et trinitro-2.4.6-benzaldéhydes, il faut refroidir l'éprouvette.

Or, l'augmentation des groupes nitrés placés normalement favorise la condensation.

III. — Thiele et Escales (6), P. Pfeiffer et ses collaborateurs (7), ont procédé sans dissolvant; et ce n'est que F. Ullmann qui a employé l'alcool comme dissolvant (8).

J'ai choisi pour dissolvant la pyridine, vu sa parenté avec la pipéridine, employée comme catalyseur; on pouvait espérer que la présence de la pyridine aurait une certaine action favorable sur la réaction (9).

(1) Walter et Wetzlich, *J. pr. Ch.*, 1900, t. **41**, p. 171.
(2) Thiele et Escales, *D. ch. G.*, 1901, t. **314**, p. 2842.
(3) V. Vesely et I. Pastak, *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 1444. — I. Pastak, *Rev. gén. des Sc.*, 1925, t. **36**, p. 70.
(4) *J. pr. Ch.*, *l. c.*
(5) P. Pfeiffer et Sergejevskaja, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1107.
(6) Thiele et Escales, *D. ch. G*, 1901, t. **34**, p. 2842.
(7) P. Pfeiffer, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1108; *id.*, 1915, t. **48**, p. 1777; *id.*, 1916, t. **49**, p. 2426; *id.*, 1918, t. **51**, p. 554; *Ann. Chem.*, 1916, t. **411**, p. 72.
(8) F. Ullmann, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2291.
(9) Selon la règle de Mac Kendrik et Dewar, la déshydrogénation des noyaux hétérocycliques diminue leur action physiologique; et, puisque

Les expériences ont donné raison à ces suppositions : la pyridine a permis de préparer une série de stilbènes à la température ordinaire. De plus, la marche ralentie de la réaction permit d'observer la formation des substances d'un type nouveau. (Voir le mémoire suivant sur les dérivés de l'hexanitro-triphénylpropane.)

IV. — L'emploi de la pipérazine au lieu de la pipéridine n'a rien modifié dans la marche de la réaction.

Partie expérimentale.

Dinitro-2.4-diphényléthylène.

Le dinitro-2.4-toluène et le benzaldéhyde furent dissous en quantités équimoléculaires dans la pyridine.

L'addition de quelques gouttes de pipéridine étant restée sans influence sur la couleur de la solution, celle-ci fut chauffée au B.-M. pendant une heure ; le lendemain, la solution foncée déposa de grands cristaux colorés en jaune soufre, P. F. 140°, recristallisés de l'ac. acétique, ils marquèrent 143-145° (Thiele, *l. c.*, indique 140°). Le rendement est très bon.

Dosage de N (micro-Dumas selon Dubsky). — Subst., 0,014114 ; N 1^{cc},34 T 22°, H 736 mm., N 0/0, 10.47.

Poids moléculaire.(1) — Subst., 0^{gr},009238 ; trinitrotoluène, 0^{gr},1365 ; ΔT, 2°,7, P. M. 278. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^4N^2$: N 0/0, 10.37, P. M. 270.

Dinitro-2.4-naphtyl-phényléthylène.

0^{gr}.15 de dinitro-2.4-méthyl-1-naphtalène furent dissous dans la pyridine, puis on y ajouta 0^{gr},15 de benzaldéhyde et une goutte de pipéridine, qui provoqua immédiatement une coloration rouge. Après deux journées, la masse fut additionnée d'alcool ; le stilbène se précipite en forme d'écailles brillantes rappelant le cuivre réduit. Ce corps est presque insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool et se dissout très bien dans l'acétone et le chloroforme. On le recristallise dans le benzène ou l'acide acétique. P. F. 166°.

Dosage de N. — Subst., 0^{gr},015119 ; N 1^{cc},24 (T 20°, H 753 mm.) ; N 0/0, 8.75.

Poids moléculaire. — Subst., 0^{gr},007385 ; trinitrotoluène, 0^{gr},053703 ; ΔT, 4°,2, P. M. 329. — Calculé pour $C^{18}H^{12}O^4N^2$: N 0/0, 9.03, P. M. 320.

Dinitro-2.4-méthoxy-4-diphényléthylène.

On dissout 1^{gr},8 de dinitro-2.4-toluène dans la pyridine, puis on y ajoute 1^{gr},3 d'aldéhyde anisique et une gouttelette de pipéridine. La solution dépose en quelques jours un précipité de petits

l'activité physiologique et chimique sont parallèles (règle de Loew), on pouvait supposer que la présence de la pyridine serait favorable à la marche de la réaction.

(1) V. le mémoire suivant : Microcryoscopie.

cristaux rouges; on les sépare par essorage; on les lave à la pyridine puis à l'alcool; P. F. 156-158°. Après une recristallisation dans l'acide acétique, le P. F. devient 162-163°. P. Pfeiffer, qui travaillait d'après Thiele, avait obtenu 162°.

Trinitro-2.4.6-méthoxy-4'-stilbène.

On laisse dissoudre le trinitrotoluène (2 gr.) dans la pyridine qui vire immédiatement au rouge sale, puis on lait réagir sur la solution l'aldéhyde anisique avec une goutte de pipéridine; cette dernière provoque une coloration rouge foncé presque noir; la solution devient tout à fait opaque.

Après deux jours on essore les cristaux formés qu'on lave à la pyridine, puis à l'alcool; leur P. F. 167-168° (sans recrist.) correspond à la température trouvée par P. Pfeiffer (169°) (1), les eaux-mères, en se concentrant, déposent encore une certaine quantité de cristaux qu'on recristallise dans l'ac. acétique.

Analyse. — Subst., 0gr,010533; N 1cc,21. (P. 726 mm., T 20°,5), N 0/0, 12.4. — Calculé pour $C^{15}H^{11}O^7N^3$: N 0/0, 12.1.

Trinitro-2.4.6-phényl-furyléthylène.

On fait réagir 2 gr. de furfurol sur 4 gr. de trinitrotoluène dissous dans la pyridine. L'addition d'une goutte de pipéridine fait virer la coloration au rouge noir.

Après une semaine on précipite la solution par l'alcool qui dépose une huile noire se transformant le lendemain en poudre rouge écarlate.

Rendement 4gr,2 de produit brut. P. F. 128°.

Ce corps est soluble dans l'alcool; sa solubilité dans l'acide acétique dépasse celle des autres stilbènes.

Recristallisé dans l'acide acétique, il forme des cristaux brillants ayant l'aspect de l'acide chromique. Son P. F. est 128°.

Analyse. — Subst., 0gr,012627; N 1cc,6, P. 732mm,5, T 23°,5, N 0/0, 13.9. — Calculé pour $C^{12}H^7O^7N^3$: N 0/0, 13.8.

Trinitro-2.4.6-méthyl-4'-diphényléthylène.

8 gr. de trinitrotoluène mélangés avec 5 gr. d'aldéhyde toluyique sont portés à la température de 80-90° *(sans dissolvant)*.

La masse fondue et limpide fut soumise à l'action catalytique de quelques cristaux de pipérazine qui la fait virer au rouge framboise.

Après une demi-heure de chauffage, la masse liquide est versée dans l'alcool, où elle forme une couche foncée qui se solidifie pendant la trituration.

Le trinitro-2.4.6-méthyl-4'-diphényléthylène forme une poudre

(1) *D. ch. G.*, t. **48**, p. 1801.

jaune qui se laisse recristalliser dans l'ac. acétique sous forme d'aiguilles soyeuses jaune citron. P. F. 162-163°.

Analyse. — Subst., 0gr,014964 ; N (P. 737 mm., T 23°), N 0/0, 13.19.
Poids mol. — Subst., 0gr,008308, trinitrotoluène : 0gr,091070; ΔT 3°,1, P. M. 343. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^{6}N^{3}$: N 0/0, 12.68, P. M. 329.

Dinitro-2.4-méthoxy-3'-oxy-4'-diphényléthylène.

On laisse deux heures à 80-100° quantités équimoléculaires de dinitro-2.4-toluène et de vanilline, dissoutes dans la pyridine (catalyseur : une goutte de pipéridine). On laisse refroidir lentement. Le produit de condensation se dépose en poudre rouge velours. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique que le dérivé correspondant de l'héliotropine (1) (cela est probablement dû à l'influence du groupe OH libre). P. F. 191-192°.

Analyse. — Subst., 0gr,008648; N, 0cc,69, P. 732 mm., T 15°,5, N 0/0, 8.82. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^{6}N^{2}$, N 0/0, 8.86.

Dinitro-2.4-naphtyl-méthylène-dioxy-3'.4'-phényléthylène.

Le dinitro-2.4-naphtalène dissous dans la pyridine ne réagit pas à froid avec l'héliotropine.

Mais le mélange de ces deux substances fondues donne, après une demi-heure de chauffage à 90-100° (catalyseur : pipérazine), une substance qui, après avoir été recristallisée dans l'acide acétique, forme des écailles orange doré de P. F. 197-198°.

Analyse. — Subst., 0gr,010028; N, 0cc,725 (P. 733 mm., T 23°,5) N 0/0, 7.76. — Calculé pour $C^{19}H^{12}O^{6}N^{2}$, N 0/0, 7.67.

Trinitro-2.4.6.-méthylène-dioxy-3'.4'-diphényléthylène.

On soumet à la fusion 4gr,5 d'héliotropine et 6gr,6 de trinitrotoluène, puis on ajoute à la masse fondue quelques cristaux de pipérazine qui provoquent immédiatement une coloration rouge foncée. Après un quart d'heure de chauffage, la masse fondue fut versée dans l'alcool; il se dépose une huile noire qui se transforme en poudre rouge (8 gr.) lorsqu'on la frotte avec une baguette.

La substance recristallisée dans $CH^{3}COOH$ ou dans $C^{6}H^{5}NO^{2}$ fond à 159°. Elle forme des cristaux compacts, brillants et rouges.

Analyse. — 0gr,010490; (P. 745mm,5, T 17°,5), N 1cc,10, N 0/0, 11.84. — Calculé pour $C^{15}H^{9}O^{8}N^{3}$: N 0/0, 11.70.

Remarque. — Si l'on soumet l'héliotropine et le trinitrotoluène à la condensation à froid dans la solution de pyridine il se forme une substance jaune (P. F. 140°, c'est le dérivé du triphénylpropane) et

(1) Ce dérivé : dinitro-2.4-méthylènedioxy-3.4-diphényléthylène, peut être préparé de la même manière. Il forme des cristaux compacts rouges et très brillants que l'on cristallise dans l'acide acétique. P. F. 183-184°. Le rendement est très bon.

seulement l'évaporation des eaux-mères dépose des cristaux rouges du dérivé stilbénique, dont la quantité atteint à peine 1/10 de la substance jaune.

Trinitro-2.4.6-méthoxy-3'-oxy-4'-diphényléthylène.

On prépare ce corps en partant de la vanilline de la manière décrite pour le composé précédent. La substance est assez soluble dans l'alcool. Recristallisée dans l'acide acétique elle forme des cristaux rouge velours de P. F. 197°. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue.

Analyse. — Subst., $0^{gr},013678$; (P. $745^{mm},5$, T. 17°), N $1^{cc},44$, N 0/0 11.68. — Calculé pour $C^{15}H^{11}O^{8}N^{3}$: N 0/0, 11.62.

Même remarque que pour le composé précédent.

Brno (Rép. tchécoslovaque). Inst. de Chimie org.
de l'Ecole Polytechnique tchèque.

N° 9. — Sur l'hexanitro-2.4.6.2'.4'.6'-α.β.γ-triphénylpropane et ses dérivés; par M. I. A. PASTAK.

(12.10.1925.)

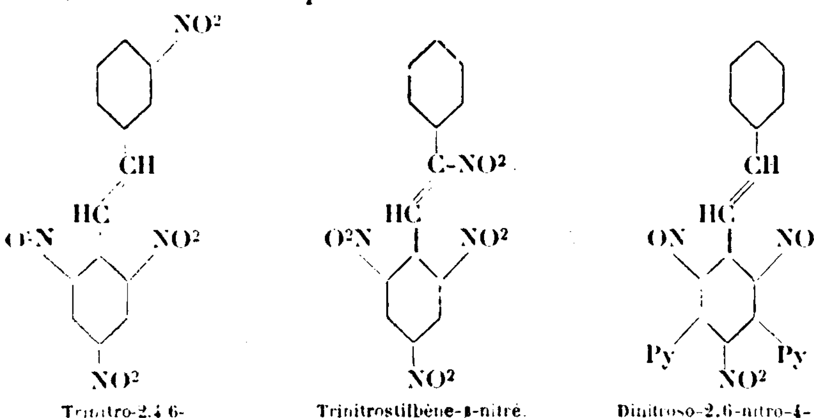
La condensation du benzaldéhyde avec le trinitro-2.4.6-toluène exécutée sans emploi d'un dissolvant (1) ou en la solution alcoolique (2) (en présence de pipéridine comme catalyseur) donne le trinitrostilbène de F. 158°; toutefois quand on réalise la réaction à froid en présence de pyridine comme dissolvant il en résulte une substance nouvelle fondant à 185°, et ayant une teneur en azote qui correspondrait à 4 N si l'on calculait en se rapportant au stilbène.

La formation d'une pareille substance pouvait dépendre :

a) De la présence de la pyridine.

b) De l'influence du trinitro-2.4.6-toluène, car le dinitro-2.4-toluène ne présentait pas des pareilles anomalies.

Or, il restait à choisir parmi les formules suivantes :



Trinitro-2.4.6-stilbène-métanitré. Trinitrostilbène-β-nitré. Dinitroso-2.6-nitro-4-dipyridyl-3.5-stilbène.

(1) Thiele et Escales, P. Pfeiffer, *loc. cit.*
(2) Ullmann, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2291.

H^2C—CH—CH^2

O^2N NO^2 O^2N NO^2

NO^2 NO^2

2.4.6.2''.4''.6''-Hexanitro-α.β.γ-triphénylpropane.

I. — Trinitro-2.4.6-stilbène-*o*, *m* ou *p*-nitré pourrait se former si le noyau benzénique subissait la nitration pendant la durée de la condensation; cette proposition paraissait d'autant plus probable que le P. F. de la substance formée était identique à celui du trinitro-2.4.6-stilbène méta nitré.

J'avais préparé en solution pyridique les trois tétranitrostilbènes isomères (1); ils n'étaient pas identiques à notre substance; par conséquent la première formule devait être rejetée.

II. — La seconde formule représente le trinitro-2.4.6-stilbène α ou β-mononitré; on sait que l'isosafrol, l'anéthol, etc., traités par $C(NO^2)^4$ se transforment en substances mononitrées (2). D'après les idées développées par A. Angeli (3), qui rapprochent l'ortho et le para nitro-toluène du nitrométhane :



on pourrait s'attendre que dans certaines conditions, le trinitro-2.4.6-toluène réagisse comme le nitroforme et, peut-être, comme le tétranitrométhane :

CH^3 CH

O^2N NO^2 O^2N NO^2

NO^2 NO^2

Pour vérifier cette supposition j'ai essayé de nitrer le trinitro-2.4.6-méthylène-dioxy-3'.4'-stilbène (P. F. 159°, substance rouge orangé)

(1) Voir le mémoire précédent.

(2) J. HOUBEN, WEYL, *Die Methoden d. org. Chem.*, 1924, t. **4**, p. 165.

(3) A. ANGELI, *Die Analogien zwischen dem Benzol und dem aliphatischen Derivaten*, Ahrens Samml, 1924, t. **28-29**, p. 13-17.

par le tétranitrométhane (Dissolvant : pyridine. Catalyseur : pipéridine). Je m'attendais à obtenir la substance jaune de P. F. 110°. Mais le stilbène est resté intact.

Par hasard j'avais réussi à obtenir le produit de la condensation du méta-nitro-benzaldéhyde avec le trinitro-2.4.6-toluène ; la teneur en N pour ce dernier ne correspondait pas au stilbène nitré ; par conséquent les deux premières formules pouvaient être rejetées.

III. — En supposant que la pyridine entre en jeu, on pourrait admettre que nos substances contiennent de la pyridine de cristallisation. Cette supposition fut rejetée car les substances étaient toujours recristallisées dans l'acide acétique.

La teneur en azote laissait admettre la présence de dinitroso-2.6-nitro-4-dipyridyl-3.5-stylbène ; mais l'analyse élémentaire (C, H) parut en plein désaccord avec une semblable formule.

IV. — Restait la quatrième formule ; celle du α, β, γ-triphényl-propane hexanitré ; l'analyse élémentaire ne pouvait guère con-

C
O H
CH^3
O^2N NO^2
NO^2

(II)
CHOH
H^2C
O^2N NO^2
NO^2

(III)
CH
HC
O^2N NO^2
NO^2

CH^3
O^2N NO^2
NO^2

(?)
CH^3
O^2N NO^2
NO^2

(IV)
H^2C———CH———CH^2
O^2N NO^2 O^2N NO^2
NO^2 NO^2

tribuer au choix entre les deux premières et la quatrième formule, et c'est seulement la détermination du poids moléculaire qui permit d'attribuer aux substances décrites la formule de l'α.β.γ-triphénylpropane.

On peut supposer qu'il se forme de la manière suivante : l'aldéhyde aromatique donne avec la première molécule de trinitrotoluène l'hydrol intermédiaire (II) ; ce dernier, quand on opère à température élevée donne, en se déshydratant, le stilbène correspondant (III) ; mais quand la réaction est ralentie grâce à la présence du dissolvant et de la température ordinaire, alors le hydrol perd de l'eau en se condensant avec une seconde molécule de trinitrotoluène (IV).

Les quantités de stilbène et de triphénylpropane formées dépendent en premier lieu de l'aldéhyde soumis à la condensation.

C'est ainsi que l'aldéhyde anisique a donné exclusivement le stilbène tandis que l'héliotropine donne principalement le dérivé du triphénylpropane (substance jaune) et ce n'est que les eaux-mères qui en se concentrant déposent une certaine quantité du stilbène dont les cristaux sont rouge feu (1). Le benzalhédyde et surtout l'aldéhyde toluique ne donnent que des traces du stilbène, tandis qu'avec les aldéhydes mononitrés j'avais obtenu l'heptanitro-2.4.6.2''.4''.6''.3'-triphénylpropane presque par hasard.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Hexanitro-2.4.6.2''.4''6''-triphényl-α.β.γ-propane.

4gr,2 de trinitro-2.4.6-toluène dissous dans la pyridine et 2 gr. de benzaldéhyde (2), redistillé furent soumis à l'action de quelques gouttes de pipéridine (soit de pipérazine).

La solution fut laissée à la température ordinaire pendant quelques jours; puis elle fut précipitée par l'alcool; une huile noire et visqueuse qui se déposa se transforma en quelques heures en gâteau sphérocristallin. Les cristaux formés furent lavés à l'alcool; la cristallisation fractionnée (dans l'ac. acétique) permit d'obtenir le triphénylpropane hexanitré pur, fondant à 183-185°, et quelques aiguilles du trinitrostilbène (3). L'hexanitrotriphénylpropane obtenu forme une poudre jaune, soluble dans l'ac. acétique; il brunit à la lumière.

(1) Il mérite d'être mentionne que les stilbènes contenant un reste méthoxylique (dérivés de l'aldéhyde anisique, de l'héliotropine et de la vaniline) sont des substances rouge orangé, tandis que les dérivés correspondants du triphénylpropane sont jaunes; donc la présence seule d'un reste méthoxylé n'est pas suffisante pour provoquer la coloration rouge. Si l'on se rappelle que les stilbènes polynitrés sont tantôt jaunes, tantôt incolores, on peut concevoir que dans ce cas la coloration rouge orangé est provoquée par la présence simultanée des restes méthoxylé et éthylénique.

(2) On devrait doubler la quantité de trinitrotoluène.

(3) Le trinitrostilbène fut identifié par son P. F. et par le poids moléculaire. Je n'en avais obtenu que quelques aiguilles, dont la quantité fut insuffisante même pour le dosage de N d'après Dumas-Dubsky.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},2260$; CO^2, $0^{gr},3866$. — Subst. : $0^{gr},011213$; N, $1^{cc},61$; P. 738 mm. (T 21°,5). — Subst. : $0^{gr},021370$; trinitrotoluène $0^{gr},18317$; ΔT 2,4, 2,65, 2,30, 2,55. — Calculé pour $C^{22}H^{14}O^{12}N^6$: C 0/0, 46.64; H 0/0, 2.58; N 0/0, 15.50; P. M., 542). — Trouvé : C 0/0, 46.49; N 0/0, 15.54; P. M., 545.

Hexanitro-2.4.6.2'.4'.6'—diphényl-α.γ-p-tolyl-β-propane.

On laisse réagir 12 gr. de trinitro-2.4.6-toluène avec 6 gr. d'aldéhyde-*p*-toluique dans une solution de pyridine à laquelle on ajoute quelques gouttes de pipéridine. Après deux semaines les cristaux déposés sont essorés à la trompe ($1^{gr},5$); les eaux-mères en se concentrant déposent une masse cristalline qui fut lavée avec de la pyridine et de l'alcool; on obtint ainsi encore $8^{gr},6$ de cristaux jaunes, fondant à 180°. On les recristallisa dans l'acide acétique; leur solubilité à froid n'est pas insignifiante. La substance obtenue est en aiguilles soyeuses jaune citron; elles brunissent à la lumière diffuse. P. F. de la substance recristallisée 183-186°.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},4894$; CO^2, $0^{gr},2784$; H^2O, $0^{gr},0719$. — Subst. ; $0^{gr},008929$, N, $1^{cc},27$ (P, 737 mm.; T 20°). — Subst. : $0^{gr},009761$; trinitrotoluène, $0^{gr},12883$; ΔT 1°,83; 1°,75; 1°,90; 1°,70; 2°,40; 1°,15; 1°,30. — Calculé pour $C^{23}H^{16}O^{12}N^6$: C 0/0, 47 85; H 0/0, 2.88; N 0/0, 15,11; P. M., 556. — Observé : C 0/0, 47.95; H 0/0, 2.87; N 0/0, 15.44; P. M. 540.

Hexanitro-2.4.6.2''.4''.6''-isopropyl-4'-triphénylpropane.

$2^{gr},3$ de trinitro-2.4.6-toluène dissous dans 2 cc. de pyridine sont additionnés de $1^{gr},6$ d'aldéhyde cuminique (on ne devrait employer que $0^{gr},8$). L'addition d'uue goutte de pipéridine provoque la coloration foncée ordinaire. On laisse la solution pendant quelques jours puis on précipite le produit formé en ajoutant de l'alcool. La substance qui se dépose devient presque immédiatement cristalline. La recristallisation dans l'ac. acétique donne des aiguilles soyeuses et jaunes ; elles brunissent lentement à la lumière F. 202-203°.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},011924$; N, $1^{cc},58$ (P, 734 mm.; T 22°. — Calculé pour $C^{24}H^{20}O^{12}N^6$: N 0/0, 14.36. — Observé : N 0/0, 14.1.

Heptanitro-2.4.6.2''.4''.6.''3'-triphénylpropane.

La condensation du trinitrotoluène avec le benzaldéhyde mononitré (méta) donne outre le stilbène polynitré une faible quantité du triphénylpropane heptanitré de F. 207-208°.

C'est une substance jaune claire; sa faible solubilité dans l'acide acétique permet de la séparer aisément du tétranitrostilbène.

Analyse. — Subst. : $0^{gr},008306$; N, $1^{cc},25$ (P, 732 mm., T 19°). — Subst. : $0^{gr},06276$; trinitrotoluène, $0^{gr},20494$; ΔT 0°,6, 0°,8, 0°,85, 0°,7, 0°,65, 0°,65. — Calculé pour $C^{21}H^{13}O^{14}N^7$: N 0/0, 16.42; P. M. 586. — Observé : N 0/0, 16.25; P. M. 599.

Hexanitro-2.4.6.2''.4''.6''-méthylènedioxy-3'.4'-triphénylpropane.

Les quantités nécessaires de trinitrotoluène (2 mol.) et d'héliotropine (1 mol.) sont dissoutes à froid dans la pyridine.

Puis on ajoute de la pipérazine ou de la pipéridine (quelques gouttes).

Le lendemain on observe le premier dépôt des cristaux qui s'accroissent avec le temps et se prennent en masse.

Après une semaine la couche cristalline est séparée des parois du ballon et lavée à la pyridine puis à l'alcool.

Les cristaux bruts obtenus sont orangés, leur poudre est jaune. Les cristaux de la substance pure sont jaunes. Recristallisés dans l'acide acétique, ils fondent à 137-140° ; la substance se décompose après la fusion.

Les eaux-mères en se concentrant déposent encore une certaine quantité du triphénylpropane, puis un peu de trinitrostilbène correspondant.

Analyse. — Subst. : 0gr,3400; CO^2, 0gr,5605; H^2O, 0gr,0872. — Subst. : 0gr,012326; N, 1cc,62 (P 745 mm., T 29°). — Calculé pour $C^{22}H^{14}O^{14}N^6$: C 0/0, 45.05; H 0/0, 2.39; N 0/0, 14.33. — Observé : C 0/0, 44.99; H 0/0, 2.86; N 0/0, 14.39.

(Brno (Rep. Tchécoslovaque), Institut de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique tchèque.)

N° 10. — Microcryoscopie; détermination du poids moléculaire dans le trinitrotoluène; par M. I. PASTAK.

(12.10.1925.)

M. Rast (1) avait indiqué un procédé simple pour la détermination du poids moléculaire des substances prises en quantités minimes; il avait employé comme dissolvant le camphre, et la constante cryoscopique du camphre qui est excessivement élevée (C = 445) avait permis de négliger toutes les erreurs expérimentales.

Pour la détermination du P.M. des substances aromatiques polynitrées (les stilbènes et les triphénylpropanes), j'ai choisi pour dissolvant le trinitrotoluène, car la parenté des formules laissait supposer que ce corps serait un dissolvant excellent pour les substances polynitrées; mais le trinitrotoluène ne possède pas la constante avantageuse du camphre et le mode opératoire de Rast devient impraticable.

Il est bien connu que les indications du thermomètre sont toujours en retard par rapport à la température du milieu qui l'entoure et cette différence varie avec la vitesse du chauffage ; cette variation était négligeable pour le camphre, mais elle exige une précaution spéciale pour tous les autres dissolvants.

La méthode suivante, qui emploie simultanément 2 tubes capillaires fait disparaître cet inconvénient.

On commence par fondre une quantité déterminée de la substance avec le trinitrotoluène.

La poudre peut se trouver placée dans un grand tube capillaire et peut être mélangée à l'aide d'un fil de verre; il est d'ailleurs important que le mélange soit aussi homogène que possible; il est par suite bon de faire fondre et refroidir le mélange plusieurs fois.

(1) *D. ch. G.*, t. 40, p. 1051, 3727 ; 1922.

Après la complète dissolution ou laisse refroidir, on brise le tube et on triture la masse ; puis on remplit 4 à 5 tubes capillaires avec ce mélange trituré. En même temps on prépare une série de tubes remplis avec la même quautité de trinitrotoluène pur. Après avoir choisi deux tubes capillaires semblables (1), l'un avec le mélange et l'autre avec du trinitrotoluène pur, on fixe les deux tubes sur un thermomètre donnant 0°,1 (ou 0°,2) et on le plonge dans un appareil ordinaire à déterminer les points de fusion.

Le chauffage doit être très doux et lent ; on doit éviter de bouger le microbrûleur et l'on ne doit pas faire varier la grandeur de la flamme. On observe la différence entre les points de fusion du mélange et du trinitrotoluène pur. On fait la moyenne de plusieurs déterminations et on détermine le P.M. avec la formule habituelle : P.M. = *C 100 (substance) : (trinitrotoluène)* **Δt.** (2).

Exemple : Phényl-2.4-dinitro-naphtyléthylène en solution dans le trinitrotoluène. 0gr,007385 de substance sont fondus avec 0gr,05370 de trinitrotoluène. Dépression observée : $\Delta t = 4°,2$. Calculé pour C H O N, P.M. = 320. Observé, 329.

Les observations donnent des chiffres oscillants pour les substances d'un P.M très élevé, mais la valeur moyenne, dans ce cas, donne une précision suffisante (voir le P.M. des triphénylpropanes.)

En publiant mes études expérimentales, je me permets d'exprimer ma reconnaissance la plus profonde à M. le professeur V. Vesely, de l'Ecole Polytechnique de Brno, qui m'a prêté tant d'attention pendant mon travail et dont les conseils me furent si précieux, et au gouvernement de la République Tchécoslovaque, qui a subventionné mes études.

(Paris, octobre 1925.)

N° 11. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. — Mémoire III : Chloruration de la méta-méthylcyclohexanone inactive; constitution de quelques dérivés disubstitués du cyclohexanol; par MM. Marcel GODCHOT et Pierre BEDOS.

(18.11.1925.)

Dans le mémoire précédent (3), nous avons attribué aux cyclohexanols et à la cyclohexanone disubstitués les formules de constitution respectives :

```
           CH-CH3                 CH-CH3                 CH-CH3
     H2C /      \ CH2       H2C /      \ CH2       H2C /      \ CH2
I.      |        |             |        |             |        |
     H2C \      / CH-OH     H2C \      / CH-OH     H2C \      / C  O
           CH-Cl                  CH-CH3                 CH-CH3
```

Chloro-2 méthyl-5 cyclohexanol. Diméthyl-2.5-cyclohexanol. Diméthyl-2.5-cyclohexanone.

(1) Les deux tubes doivent avoir : *a)* le même diamètre ; *b)* à peu près la même forme ; *c)* ils doivent avoir des quantités égales de la substance fondue et resolidifiée) et surtout ils doivent avoir un fond mince.

(2) La constante cryoscopique du trinitrotoluène est, d'après Auwers, 115 (*Zeit. phys. Ch.*, t. 30, p. 308.)

(3) *Bull.* (4), t. 37. p.

alors qu'on aurait aussi bien pu théoriquement leur assigner les suivantes :

(II)

$$\begin{array}{ccc} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CH-Cl \\ CH-OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CH-CH^3 \\ CH-OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CH-CH^3 \\ C=O \end{array}$$

Chloro-2-méthyl-4-cyclohexanol. Diméthyl-2.4-cyclohexanol. Diméthyl-2.4-cyclohexanone.

Il s'agit maintenant pour nous de faire connaître les raisons qui nous ont permis de choisir entre ces deux conceptions.

La détermination des formules de constitution de ces composés, qui pourrait à première vue paraître assez facile, a pourtant nécessité, de notre part, une série de travaux souvent infructueux, dans des directions très diverses. Nous nous proposons d'exposer tout d'abord succinctement les diverses tentatives effectuées dans ce but et qui ne nous ont fourni que des résultats négatifs ; nous indiquerons ensuite, en nous étendant davantage, les preuves expérimentales qui nous ont permis d'adopter la série de formules (I).

I. — Oxydation de la diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°).

Wallach a montré que l'oxydation par l'acide chromique en solution hydro-sulfurique de la diméthyl-2.5-cyclohexanone-1 (1) et de la diméthyl-2.4-cyclohexanone-1 (2) donnait naissance à deux acides cétoniques auxquels il attribuait la constitution suivante :

$$\begin{array}{c} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CH-CH^3 \\ C=O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CO-CH^3 \\ COOH \end{array}$$

$$COOH-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}H-CH^2-CO-CH^3$$

Acide γ-méthyl-δ-acétyl-valérianique (semicarbazone = F. 136°-137°).

$$\begin{array}{c} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad C=O \\ CH-CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH-CH^3 \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad COOH \\ CO-CH^3 \end{array}$$

$$COOH-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}H-CH^2-CH^2-CO-CH^3$$

Acide β-méthyl-δ-acétyl-valérianique (semicarbazone F. = 146°-147°).

(1) Wallach, *Annalen der Chemie*, 1913, t. **395**, p. 85.
(2) Wallach, *Annalen der Chemie*, 1913, t. **397**, p. 193.

D'autre part, l'un de nous (1) a montré qu'on peut obtenir l'acide γ-méthyl-δ-acétyl-valérianique avec un bon rendement par oxydation permanganique soit de la diméthyl-2.4-cyclohexanone-1, soit du diméthyl-2.4-cyclohexanol-1.

Dans l'espoir de retrouver l'un ou l'autre des deux acides cétoniques décrits par Wallach, nous avons soumis à l'oxydation, et plusieurs fois, soit la diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°), en utilisant la technique de Wallach, soit le diméthylcyclohexanol (allophanate F. 158°), en suivant le mode opératoire décrit par M. Godchot; or ces essais ne nous ont fourni d'une façon très nette aucun des acides cétoniques cités plus haut; il semble que l'oxydation donne naissance à des produits de destruction plus avancée indistillables sans décomposition même dans le vide et donnant avec la semicarbazide des produits mal définis, en tout cas différents des semicarbazones de Wallach. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure en faveur de l'une ou de l'autre des deux formules de constitution possibles.

II. — Essais de remplacement du chlore de la chlorhydrine par un atome d'hydrogène.

Nous avons songé ensuite à remplacer l'atome de chlore de la chlorhydrine par un atome d'hydrogène afin d'obtenir soit un méta-méthylcyclohexanol, soit un para-méthylcyclohexanol facile à identifier. Pour opérer cette substitution, on ne pouvait s'adresser qu'à des réactifs doux et fonctionnant en milieu neutre ou légèrement acide; en effet, on avait à craindre, d'une part, avec un réactif trop violent, la réduction de l'oxhydryle, d'autre part, avec un réactif alcalin, l'arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique avec formation d'éther-oxyde.

Nous nous sommes d'abord adressés à la méthode d'hydrogénation au platine colloïdal, mise au point par M. Vavon (2); l'absorption d'hydrogène assez faible dès le début se ralentit rapidement, et, après environ quinze jours, à peine 1/5 de la quantité théorique d'hydrogène était absorbée, le platine perdant progressivement ses propriétés catalytiques, sans doute sous l'influence de l'acide chlorhydrique formé. La distillation du produit brut ne nous a pas permis d'isoler un produit caractéristique en proportion convenable; on retrouve la chlorhydrine en quantité presque identique.

La méthode d'hydrogénation par l'hydrure de calcium et le chlorure de palladium, de M. Nivière (3), ne nous a pas fourni de résultats plus satisfaisants.

L'action de l'amalgame de sodium sur une solution hydroalcoolique acidulée par l'acide acétique de chlorhydrine a été tout aussi infructueuse.

(1) Godchot, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 963.
(2) Vavon, *Thèse de Doctorat*, Paris 1913.
(3) Nivière, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 217.

III. — Essais de passage des diméthylcyclohexanols au phénol correspondant.

MM. Sabatier et Senderens (1) ont constaté qu'à haute température, entre 300° et 380°, en présence de cuivre réduit, le cyclohexanol et les hydrocrésols sont, pour une certaine partie, dédoublés en hydrogène et phénols correspondants.

M. Brunel (2) a étendu ce procédé de rétrogradation des alcools hydroaromatiques aux phénols dans le cas du thymomenthol et du carvomenthol.

Espérant obtenir un xylénol caractéristique, nous avons soumis le diméthylcyclohexanol (allophanate F. 158°) à l'action déshydrogénante du cuivre réduit, en suivant la technique indiquée par M. Brunel; nous avons fait varier la température de l'opération entre 200° et 380°. Dans tous les cas, nous avons observé une déshydratation très marquée de l'alcool, mais la déshydrogénation était à peu près nulle, et la distillation du produit brut, séché sur du sulfate de soude anhydre, ne nous a jamais fourni qu'un mélange de carbures et de diméthylcyclohexanol ayant échappé à la déshydratation.

Nous avons aussi tenté la méthode utilisée par MM. Beckmann et Eickelberg (3) pour passer du menthol naturel au thymol, et reprise par M. Brunel (4) pour le thymomenthol; cette méthode consiste à préparer le dérivé dibromé de la cétone correspondante et à le traiter par la quinoléine pour lui faire perdre deux molécules d'acide bromhydrique et engendrer ainsi le thymol.

Le traitement par le brome en solution tétrachlorocarbonique de la diméthylcyclohexanone, régénérée de la semicarbazone fusible à 122°, nous a fourni un produit huileux, mal défini, se décomposant rapidement à l'air en perdant de l'acide bromhydrique, renfermant probablement une quantité considérable de produits de bromuration plus avancée : ce fait ne nous a pas permis de pousser plus avant l'application de cette méthode.

En résumé, les essais de passage des diméthylcyclohexanols au phénol correspondant ayant échoué, ainsi que les tentatives exposées plus haut, en vue de fixer la formule de constitution des dérivés disubstitués du cyclohexanol et de la cyclohexanone étudiés dans les chapitres précédents, nous avons été conduits à rechercher d'autres méthodes. Celles qui sont décrites ci-après nous ont, comme on le verra, fourni les résultats cherchés.

IV. — Synthèse de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2.

Kötz et Steinhorst (5), en partant de la para-méthylcyclohexanone inactive et de la méta-méthylcyclohexanone active, ont pu

(1) Sabatier et Senderens, *Annales de Ch. et de Phys.* (8), t. 4, p. 373 et 466.

(2) Brunel, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1528.

(3) Beckmann et Eickelberg, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 418.

(4) Brunel, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1528.

(5) Kötz et Steinhorst, *Annalen der Chemie*, 1911, t. 379, p. 1-27.

obtenir la chloro-2-méthyl-4-cyclohexanone et la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone; celles-ci, traitées dans diverses conditions, leur avaient fourni la méthyl-4-cyclohexénone-1-Δ_2 et la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2, cette dernière active sur la lumière polarisée.

Le plan de nos recherches a été le suivant : d'une part, faire la synthèse de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 à partir de la méta-méthylcyclohexanone, d'autre part, reproduire une de ces deux méthylcyclohexénones à partir de la méthylchlorhydrine issue du Δ_3-méthylcyclohexène, en oxydant cette dernière et faisant perdre une molécule d'acide chlorhydrique à la méthylcyclohexanone chlorée ainsi engendrée. En effet, suivant la constitution de cette méthylchlorhydrine, on doit obtenir la méthyl-4-cyclohexénone-1-Δ_2 ou la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2.

CH-CH^3, H^2C, CH^2, H^2C, CH-Cl, CHOH → CH-CH^3, H^2C, CH^2, H^2C, CH-Cl, C=O → CH-CH^3, H^2C, CH, H^2C, CH, C=O

CH-CH^3, H^2C, CH^2, H^2C, CH-OH, CH-Cl → CH-CH^3, H^2C, CH^2, H^2C, C=O, CH-Cl → CH-CH^3, H^2C, CH^2, HC, C=O, CH

1° *Chloruration de la méta-méthylcyclohexanone inactive : Obtention des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones inactives.*

Markownikoff (1), en 1904, avait déjà entrevu une chlorométhylcyclohexanone, obtenue par oxydation chromique de la méthylchlorhydrine active issue du Δ_3-méthylcyclohexène, et dont il n'avait pas fixé la formule de constitution; cette cétone chlorée bouillait à 114° sous une pression de 40 mm. de pression.

Kotz et Steinhorst (2), par chloruration de la méta-méthylcyclohexanone active, de la pulégone, ont obtenu, en 1911, deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones $Eb_{12} = 96\text{-}98°$, l'une liquide et l'autre solide, et fusible vers 61-62°.

Favorsky et Bajovsky (3), en 1914, ont signalé nne chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone inactive, obtenue par chloruration directe de la méta-méthylcyclohexanone; celle-ci, solide, était fusible vers 55-56° et bouillait vers 100-102° sous une pression de 12 mm. de mercure.

Dans leur mémoire sur la chloruration des méthylcyclohexanones, Kotz et Steinhorst (2) ont montré que lorsqu'on chlore la méta-méthylcyclohexanone active, de la pulégone, le groupement méthyle

(1) MARKOWNIKOFF, *Annalen der Chemie*, 1904, **336**, p. 320.
(2) KOTZ et STEINHORST, *Annalen der Chemie*, 1911, t. **379**, p. 1-27.
(3) FAVORSKY et BAJOVSKY, *J. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. **46**, p. 1097.

exerçant une influence « *répulsive* » sur l'atome de chlore, celui-ci se place le plus loin possible du $-CH^3$, c'est-à-dire en para par rapport à lui, pour donner naissance à un mélange de deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones stéréoisomères, alors que la théorie permettait également de prévoir la formation possible de chloro-2-méthyl-3-cyclohexanones :

CH-CH³
H²C CH²
H²C C=O
CH-Cl

Chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone.

CH-CH³
H²C CH-Cl
H²C C=O
CH²

Chloro-2-méthyl-3-cyclohexanone.

La chloruration à froid de la méta-méthylcyclohexanone a fourni à ces auteurs un mélange de deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones $Eb_{12} = 96\text{-}98^\circ$. l'une liquide, et l'autre solide, fusible vers 61-62°. Le mélange de ces deux cétones chlorées, traité à chaud par une solution à 50 0/0 de carbonate de potasse, leur a fourni une méthyl-5-cyclohexanol-2-one-1 ($Eb_{14} = 88\text{-}90^\circ$) ; celle-ci, déshydratée à l'aide de l'acide oxalique anhydre leur a permis d'obtenir une méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 active (Eb. = 188-190° ; semicarbazone F. 159-160°).

CH-CH³
H²C CH²
H²C C=O
CH-Cl

→

CH-CH³
H²C CH²
H²C C=O
CH-OH

→

CH-CH³
H²C CH²
HC C=O
CH

Cette même méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 a pu être également obtenue par les chimistes allemands par action de l'aniline sur la bromo-2-méthyl-5-cyclohexanone, une molécule d'acide bromhydrique s'éliminant ainsi. Il est à remarquer du reste que les rendements indiqués par eux sont extrêmement faibles, quel que soit le mode opératoire employé.

Quoi qu'il en soit, l'obtention de cette cétone cyclohexénique a pu permettre à ces chimistes de fixer avec certitude la position de l'atome de chlore dans les dérivés monochlorés issus de la méta-méthylcyclohexanone active.

En effet, Kötz lui-même et ses élèves Bieber (1) et Grethe (2) ont déterminé de la façon suivante la constitution de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2.

Comme ils l'ont montré, cette cyclohexénone peut, en effet, s'obtenir à partir de la méthyl-5-cyclohexanone-1-éther carbonique-2, issue de la méta-méthylcyclohexanone, d'après le processus suivant :

(1) BIEBER, *Thèse Gottingen*, 1906.
(2) GRETHE, *Thèse Gottingen*, 1909.

CH-CH³ | | CH-CH³ | CH-CH³ |
H²C CH² | COOR | H²C CH² | H²C CH² |
H²C C=O | + COOR → | H²C C=O → | H²C C=O + CO |
CH² | | CH-CO-COOR | CH-COOR |

CH-CH³ | CH-CH³ | CH-CH³
H²C CH² | H²C CH² | H²C CH²
H²C C=O → | H²C C=O → | HC C=O
CH-COOR | CCl-COOR | CH

Or, la constitution de cette méthyl-5-cyclohexanone-1 éther carbonique-2 a été établie expérimentalement par deux procédés :

1° Le remplacement par un groupement isopropyle de l'hydrogène voisin de la fonction éther carbonique donne naissance à une menthone ideutlque à la menthone naturelle.

CH-CH³ | CH-CH³ | CH-CH³
H²C CH² | H²C CH² | H²C CH²
H²C C=O → | H²C C=O → | H²C C=O
CH-COOR | C-COOR | CH
 | C³H⁷ | C³H⁷

2° Le dérivé monobromé de la mélhyl-5-cyclohexanone-1-éther carbonique-2, par élimination d'acide bromhydrique, engendre une méthyl-5 cyclohexénone-1-Δ_2-éther carbonique-2 (ou éther méthyldihydrosalicylique), dont la constitution est fixée par sa transformation en acide méthyl-4-salicylique.

CH-CH³ | CH-CH³ | C-CH³
H²C CH² | H²C CH² | HC CH
H²C C=O → | HC C=O → | HC C-OH
CBr-COOR | C-COOR | C-COOR

Ces divers travaux montrent nettement que, dans la chloruration de la méta-méthylcyclohexanone active, le chlore se fixe en para par rapport au groupement méthyle pour donner naissance à un mélange de deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones, et que la cétone cyclohexénique (semicarbazone F. 159-160°) obtenue à partir de ces deux cétones mouochlorées stéréoisomères ne peut être qu'une méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2.

Comme toutes les recherches que nous avons effectuées sont relatives à des corps inactifs, nous avons été amenés à reproduire dans la série inactive les travaux de Kötz et Steinhorst, en faisant état des résultats obtenus par eux dans la série active.

La chloruration de la méta-méthylcyclohexanone inactive a été réalisée par action directe du chlore sur la cétone. La conduite de l'opération a une très grande influence sur son rendement en dérivé

monochloré; après plusieurs essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

25 gr. de méta-méthylcyclohexanone, 20 gr. d'eau et 11gr,2 de carbonate de chaux précipité sont mis dans un barboteur refroidi extérieurement par un bain d'eau froide et placé dans un endroit peu éclairé; on fait passer un courant très lent de chlore lavé à l'eau, et on règle la vitesse du débit de manière que l'opération soit terminée en 10 à 14 heures; la fin de la chloruration est marquée par la disparition complète du carbonate de chaux.

On rassemble le produit chloré avec de l'éther, on décante la couche aqueuse; on lave la solution éthérée d'abord à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude, jusqu'à neutralité, et on la sèche ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther, on soumet le produit brut à la distillation fractionnée.

Une première distillation dans le vide portant sur le produit de quatre chlorurations de 25 gr. de méta-méthylcyclohexanone permet de séparer les portions suivantes :

1° $Eb_{10} < 80°$ (20 gr. environ) : portion constituée par de la méta-méthylcyclohexanone ayant échappé à l'action du chlore;

2° $Eb_{10} = 80\text{-}102°$ (53 gr.) : mélange dans lequel les deux dérivés monochlorés prédominent;

3° $Eb_{10} = 102\text{-}135°$ (5 à 6 gr.) : mélange de dérivés polychlorés se décomposant partiellement à la distillation en perdant de l'acide chlorhydrique, et se colorant rapidement en bleu;

4° $Eb_{10} > 135°$: résidu assez faible, fortement coloré en bleu.

Seule, l'étude de la deuxième portion a été poursuivie; soumise à une série de fractionnements répétés, dans le vide, elle a pu être scindée en deux.

a) $Eb_6 = 80\text{-}86°$ (13 gr.) : cette fraction se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur piquante $D_{20}^{20} = 1,089$, $n_D^{20} = 1,47065$. R.M. 35,57; Théorie pour $C^7H^{11}OCl$: 37,35.

Ce dosage du chlore montre que cette fraction est extrêmement riche en dérivé monochloré de la méta-méthylcyclohexanone.

Analyse. — 0gr,4659; AgCl, 0gr,4515. — Théorie pour $C^7H^{11}OCl$: Cl 0/0, 24.23. — Trouvé : Cl 0/0, 24.00.

b) $Eb_6 = 90°$ (23 gr.) : cette portion se prend en masse par refroidissement; les cristaux, débarrassés par égouttage de l'huile qui les imprègne, sont purifiés par cristallisation dans la ligroïne légère. Ce corps se présente alors sous la forme de très belles aiguilles incolores, fusibles vers 55-56°, possédant une faible odeur de menthe (1); son analyse en fait également un dérivé monochloré et par suite un isomère du précédent.

Analyse. — Subst., 0gr,4360; AgCl, 0gr,4220 — Théorie pour $C^7H^{11}OCl$: Cl 0/0, 24.23. — Trouvé : Cl 0/0, 23.93.

Il est à remarquer que dans le cas de la méta-méthylcyclohexanone inactive, comme dans le cas de la cétone active, la chlorura-

(1) Cette cétone chlorée solide avait déjà été signalée par Favorsky et Bajowsky (*J. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. 46, p. 1097.)

tion directe conduit à un mélange de deux cétones monochlorées, l'une liquide et l'autre solide; mais tandis que la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone solide que nous avons préparée à partir de la cétone inactive est fusible vers 51-55°, celle qu'avaient obtenue Kötz et Steinhorst, à partir de la cétone active, était fusible vers 61-62°.

2° Action de la quinoléine sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones. Obtention de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 inactive.

Dans le but d'obtenir la méthyl-5-cyclohexanone-1-Δ_2 inactive, nous avons fait réagir la quinoléine sur le mélange des deux cétones chlorées issues de la méta-méthylcyclohexanone, dans lesquelles nous connaissons la position de l'atome de chlore, grâce aux travaux cités plus haut.

Le mélange des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones liquide et solide, additionné du double de son poids de quinoléine, est soumis à la distillation à la pression atmosphérique. Après un moment de chauffe, la réaction se déclenche assez violemment, le liquide mousse abondamment et le produit commence à distiller ; différents essais nous ont montré qu'il était préférable de continuer à mener l'opération assez rapidement. On recueille les produits passant jusque vers 235°.

Le produit brut, souillé de quinoléine, est lavé avec de l'acide sulfurique étendu et extrait à l'éther; la solution éthérée est lavée à l'eau, au bicarbonate de soude et séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther, le produit est traité, sans autre purification, par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, en solution hydro-alcoolique.

60 gr. du mélange de cétones monochlorées, traités en deux opérations, par 120 gr. de quinoléine nous ont fourni 7 gr. de produit brut exempt de quinoléine, qui nous ont permis d'obtenir 6gr,5 de semicarbazone.

Après cristallisation dans l'alcool méthylique, cette semicarbazone se présente sous la forme de paillettes fusibles à 182°.

Analyse. — Subst., 0gr,106; V à 23°, 23cc,8; $H_0 - f$, 736 mm.; N 0/0, 25.08. — Théorie pour $C^8H^{13}ON^3$: N 0/0, 25.14.

Ayant pu obtenir une certaine quantité de cette semicarbazone F. 182°, nous en avons régénéré la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2, en la traitant par l'acide sulfurique étendu; un léger chauffage au bain-marie suffit à mettre en liberté presque immédiatement la cétone qui se rassemble à la surface du liquide. On l'entraîne par un courant de vapeur d'eau, on l'extrait ensuite à l'éther et on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on distille le produit qui bout très régulièrement à 170° (corr.).

La méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 inactive se présente sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, d'odeur légèrement poivrée, bouillant sans décomposition à 170° (corr.) sous 760 mm. de mercure ; sa densité à 26° est égale à 0,919 et son indice de réfraction

par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{26} = 1,44635$. R.M. 31,94. Théorie pour $C^7H^{10}O$: 32,01.

Analyse. — Subst. : 0gr,260 : H^2O, 0,2175; CO^2, 0,7270; H 0/0, 9.29; C 0/0, 76.25. — Théorie pour $C^7H^{10}O$: H 0/0, 9.09; C 0/0, 76.36.

3° *Oxydation des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols. Obtention d'une chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone.*

Dans le but d'obtenir la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 ou la méthyl-4-cyclohexénone-1-Δ_2, toutes deux connues, à partir des méthylchlorhydrines issues du Δ_3-méthylcyclohexène, nous avons soumis à l'oxydation chromique le mélange des deux chlorométhylcyclohexanols stéréoisomères.

25 gr. des deux chlorométhylcyclohexanols sont dissous dans 100 cc. environ d'acide acétique cristallisable et traités par une solution de 23 gr. de bichromate de potasse dans 100 cc. d'eau acidulée par 30 gr. d'acide sulfurique; on ajoute la liqueur oxydante par petites portions dans la solution acétique de chlorhydrine, et on favorise la réaction en chauffant par moments au bain-marie.

Lorsque la réaction est terminée, on précipite par l'eau le produit de la réaction et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée soigneusement d'abord à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité, et ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, le produit est soumis à la distillation dans le vide.

La distillation du produit brut provenant de l'oxydation de 100 gr. de chlorhydrine nous a fourni 50 gr. environ de produits bouillant sous 14 mm. de mercure entre 93° et 98°, une grande partie passant vers 94-95°.

Nous verrons dans la suite que cette méthylcyclohexanone semble être constituée par un seul des deux isomères stéréochimiques prévus par la théorie; de plus, nous montrerons qu'elle doit être identique à la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone solide et fusible vers 55-56°, obtenue par une autre voie par Favorsky et Bajovsky, et reproduite par nous-mêmes. Les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés dans sa purification ne nous ont cependant pas permis, malgré les diverses tentatives faites dans ce but, de l'obtenir à l'état cristallisé. Il semble, en effet, que le produit reste toujours souillé d'une quantité notable de chlorhydrine (Eb. = 95-105°) ayant échappé à l'oxydation, et qu'il est impossible de séparer par distillation.

Afin d'en éliminer la plus grande partie, nous avons soumis ce produit à une deuxième oxydation (23 gr. de bichromate de potasse pour 25 gr. de produit); on ne retrouve plus qu'une quantité assez faible de cétone chlorée, souillée encore de chlorhydrine. Il semble qu'une grande partie du réactif oxydant attaque plus profondément la molécule de ces dérivés chlorés pour donner naissance à des produits acides qui sont éliminés dans les lavages au bicarbonate de soude.

La mesure des constantes sur deux échantillons $Eb_{14} = 94\text{-}95°$,

prélevés à deux stades de purification accuse une élévation assez nette de la réfraction moléculaire :

1°. $D^{16}_{16} = 1,0947$; $n^{16}_{D} = 1,4781$;
2°. $D^{14}_{14} = 1,0990$; $n^{14}_{D} = 1,4779$.

	Théorie pour $C^7H^{11}OCl$	Théorie pour $C^7H^{13}OCl$	Trouvé 1	Trouvé 2
R. M.........	37,35	38,69	37,78	37,68

En vue d'obtenir un produit plus pur, nous avons ensuite essayé d'enlever les dernières quantités de chlorhydrine en la transformant en oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène ($Eb_{760} = 146°$), séparable dès lors par distillation; dans ce but, nous avons traité le produit, soit à 100°, soit à froid, par une solution à 50 0/0 de carbonate de potasse. Malheureusement, dans cette opération, l'action alcalinisante du carbonate de potasse se fait sentir aussi assez sensiblement sur l'atome de chlore de la cétone avec formation correspondante d'une petite quantité de méthylcyclohexanolone qu'il est impossible de séparer par distillation. On constate la présence de cette cétone-alcool, car le produit donne avec le perchlorure de fer une coloration brnn violacé caractéristique.

Le dosage du chlore, effectué sur le produit ainsi traité et redistillé $Eb_{14} = 94$-95°, donne le résultat suivant :

1° Substance = 0gr,426; AgCl = 0,3405;

un autre dosage sur ce produit, après une deuxième distillation $Eb_{14} = 94$-95°, donne une indication analogue :

2° Substance = 0gr,139; AgCl = 0,370.

Cl 0/0. *Théorie pour $C^7H^{11}OCl$*, 24,23. *Trouvé* 19,76; 20,83.

Ces résultats accusent la présence en quantité appréciable d'une impureté non chlorée.

En résumé, il est très difficile de purifier la chlorométhylcyclohexanone obtenue par cette voie, et c'est à la présence de petites quantités, soit de chlorhydrine, soit de cyclohexanolone que l'on doit attribuer les insuccès que nous avons éprouvés en vue de l'amener à cristallisation. Néanmoins, le produit de l'oxydation des méthylchlorhydrines, après distillation, se trouve être assez riche en cétone chlorée pour pouvoir être utilisé tel quel en vue de certaines recherches dans lesquelles la présence de la chlorhydrine n'est pas nuisible.

1° Action de la quinoléine sur la cétone chlorée issue des méthylchlorhydrines. Obtention de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2.

En vue de fixer la position de l'atome de chlore dans la chlorométhylcyclohexanone issue des méthylchlorhydrines par l'obtention d'une des méthylcyclohexénones déjà connues, nous avons traité cette cétone chlorée par la quinoléine.

La chlorométhylcyclohexanone, souillée de petites quantités de chlorhydrine, est mélangée avec le double de son poids de quinoléine et soumise à la distillation à la pression atmosphérique. Après un moment de chauffe, la réaction se déclenche assez violemment,

le liquide mousse abondamment et le produit commence à distiller; comme dans le cas des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones issues de la méta-méthylcyclohexanone, nous avons reconnu qu'il était préférable de continuer à mener l'opération assez rapidement. On recueille les produits passant jusque vers 235°.

Le produit brut est débarrassé de la quinoléine entraînée par l'aide d'acide sulfurique étendu, et ensuite extrait à l'éther; la solution éthérée est lavée à l'eau, au bicarbonate de soude et séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, le produit est soumis à la distillation. La fraction passant entre 168° et 180° est traitée par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydro-alcoolique.

46 gr. de chlorométhylcyclohexanone ainsi traités par 100 gr. de quinoléine fournissent 17 gr. environ de produit brut, d'où l'on peut retirer par distillation 5 gr. environ de produit cétonique bouillant entre 168 et 180°; la majeure partie du résidu semble être constituée par un mélange de carbures bouillant entre 90 et 165°, et provenant vraisemblablement d'une destruction plus profonde de la chlorométhylcyclohexanone et des chlorhydrines qui l'accompagnent à l'état d'impureté.

Après cristallisation dans l'alcool méthylique, la semicarbazone de cette méthylcyclohexénone se présente sous la forme de paillettes fusibles à 182°; elle est identique en tous points à la semicarbazone de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2 déjà préparée par nous; nous avons vérifié qu'un mélange des deux semicarbazones est encore fusible à 182°.

De plus, pour lever un léger doute, nous avons reproduit la semicarbazone F. 184-185° de la méthyl-4-cyclohexénone-1-Δ_2 obtenue par Kötz et Steinhorst (1) à partir de la paraméthylcyclohexanone inactive; malgré la proximité des points de fusion de ces dérivés, la manière dont ils se comportent au voisinage de la fusion, ainsi que leurs solubilités dans l'alcool méthylique et leurs formes cristallines les différencient très nettement.

L'obtention à partir de la chlorométhylcyclohexanone de la méthyl-5-cyclohexénone-1-Δ_2, obtenue par nous en mettant en œuvre la méta-méthylcyclohexanone, constitue un argument précieux en faveur de la constitution des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols étudiés dans le mémoire précédent.

La seule objection qu'on pourrait faire serait de supposer que les résultats tirés des faits expérimentaux établis par Kötz et Steinhorst dans la série active ne s'appliquent plus si on met en œuvre l'isomère racémique. Or, à notre connaissance, on n'a jamais signalé de faits démontrant que l'activité optique ou la racémisation d'une molécule favorise, lorsque deux modes de substitution sont possibles, une position plutôt que l'autre. Du reste, la remarque suivante montre bien que dans ce cas particulier il doit en être ainsi.

En effet, si l'on part du Δ_3-méthylcyclohexène, la théorie permet

(1) Kötz et Steinhorst, *Ann. d. Chem.* 1911, t. 379, p. 22.

de prévoir la formation possible de deux chlorhydrines isomères conduisant à deux cétones monochlorées isomères, la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone et la chloro-2-méthyl-4-cyclohexanone ; d'autre part, la chloruration de la méta-méthylcyclohexanone peut donner naissance, d'après la théorie, soit à la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone, soit à la chloro-2-méthyl-3-cyclohexanone, chacune de ces monochlorocétones correspondant à une méthylcyclohexénone. Or, l'expérience montre que l'une ou l'autre de ces deux voies conduit toujours à la même méthylcyclohexénone (semicarbazone F. 182°) ; il en résulte que seule la formule de constitution (II) correspondant à la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone, compatible avec les deux modes de formation est à conserver :

CH-CH^3
H^2C CH^2
I
H^2C CH-Cl
C=O

CH-CH^3
H^2C CH^2
H^2C CH
CH

CH-CH^3
H^2C CH^2
II
H^2C C=O
CH-Cl

CH-CH^3
H^2C CH^2
H^2C C=O
CH^2

CH-CH^3
H^2C CH-Cl
III
H^2C C=O
CH^2

D'ailleurs, nous ne nous sommes pas contentés de cet argument déjà précieux en faveur de nos formules de constitution ; nous avons tenu en outre à confirmer ces dernières par la synthèse de la diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°) étudiée au cours du mémoire précédent à partir de l'une des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones stéréoisomères issues de la méta-méthylcyclohexanone. Ces recherches feront l'objet de l'exposé qui va suivre.

V. — Synthèse des deux diméthyl-2.5-cyclohexanones inactives (Semicarbazones F. 155° et F. 122°).

Bouveault et Chéreau (1), ont montré que l'action des organomagnésiens sur l'α-chlorocyclohexanone donnait naissance à des cétones α-substituées :

CH^2
H^2C C=O
H^2C CH-Cl
CH^2
+ R-MgI →
CH^2
H^2C C=O
H^2C CH-R
CH^2
+ Mg(I)(Cl)

(1) Bouveault et Chéreau, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 1086.

Dans le but de confirmer la constitution de la diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°) et par suite des diméthyl-2.5-cyclohexanols et des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols correspondants étudiés dans le mémoire précédent, il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur chacune des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones stéréoisomères issues de la méta-méthylcyclohexanone. Cette action devait conduire, en effet, aux deux diméthyl-2.5-cyclohexanones stéréoisomères (semicarbazones F. 155° et F. 122°) : l'expérience a nettement confirmé ces prévisions.

1° *Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone liquide.*

3 gr. de magnésium sont attaqués par 20 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 100 cc. environ d'éther absolu; lorsque l'attaque est terminée, on ajoute par petites portions 13 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone liquide également en solution éthérée; la réaction est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur qui provoque une légère ébullition de l'éther. Après deux à trois heures de repos, on distille l'éther au bain-marie; lorsque l'éther est presque tout chassé, la masse visqueuse jaunit et se boursoufle en fusant très légèrement.

L'organo-magnésien mixte est décomposé par l'eau à froid; on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait à l'éther le produit de l'opération. La solution éthérée, lavée d'abord à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude, est séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet d'abord le produit brut à la distillation dans le vide, et on recueille tous les produits passant jusqu'à 100°; un fractionnement à la pression atmosphérique permet de séparer ensuite la diméthyl-2.5-cyclohexanone des carbures provenant de réactions secondaires. On obtient environ 7 gr. de produit distillant entre 167 et 176°, qui sont traités par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydro-alcoolique.

La semicarbazone obtenue, après cristallisation dans l'alcool absolu se présente sous la forme d'aiguilles groupées en mamelons nettement fusibles à 155°; elle est identique à la semicarbazone de la diméthyl-2.5-cyclohexanone préparée par MM. Sabatier et Mailhe par oxydation du diméthyl-2.5-cyclohexanol issu du xylénol-2.5 correspondant par hydrogénation catalytique.

C-CH³ | HC CH | HC C-OH | C-CH³ → CH-CH³ | H²C CH² | H²C CH-OH | CH-CH³ → CH-CH³ | H²C CH² | H²C C=O | CH-CH³

L'obtention par cette voie de la diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 155°) fixe nettement en para par rapport au grou-

pement méthyle la position de l'atome de chlore dans les dérivés monochlorés issus de la méta-méthylcyclohexanone inactive par chloruration directe, ce qui, entre parenthèse, confime les faits établis par Kötz et Steinhorst pour la chloruration de la méta-méthylcyclohexanone active.

Nous devons signaler que la diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 155°) ne se trouve pas seule dans le produit de la réaction; dans les eaux-mères de cristallisation de la semicarbazone F. 155°, on sépare une petite quantité de semicarbazone F. 122° plus soluble et provenant, comme nous allons le voir, de la présence inévitable dans la cétone chlorée liquide dont nous nous sommes servis d'une petite quantité de son isomère solide qu'il est impossible d'éliminer d'une façon parfaite.

2° Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone solide (F. 55-56°).

9 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone solide, traités dans les mêmes conditions que son isomère liquide, par l'iodure de méthyl-magnésium, nous ont fourni environ 4 gr. de produit cétonique bouillant entre 167° et 176°, que nous avons traité par la quantité calculée du chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydro-alcoolique.

La semicarbazone obtenue, après cristallisation dans l'alcool absolu se présente sous forme de petites écailles incolores très nettement fusibles à 122°; elle est identique en tous points à la semicarbazone de la diméthyl-2.5-cyclohexanone obtenue par oxydation des diméthyl-2.5-cyclohexanols décrits dans le mémoire précédent.

Comme dans le cas précédent, la semicarbazone brute est constituée par une grande quantité de semicarbazone F. 122° souillée d'une trace de semicarbazone F. 155° qu'on élimine facilement dans les têtes de cristallisation, grâce à sa solnbilité relativement faible dans l'alcool absolu.

Ainsi l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones stéréoisomères liquide et solide, issues de la méta-méthylcyclohexanone par chloruration directe permet de faire la synthèse des deux diméthyl-2.5-cyclohexanones inactives prévues par la théorie; l'une de ces cétones (semicarbazone F. 155°) avait déjà été obtenue par MM. Sabatier et Mailhe par oxydation du diméthyl-2.5-cyclohexanol issu du xylénol-2.5-correspondant, par hydrogénation catalytique, l'autre (semicarbazone F. 122°) a été préparée par nous et décrite dans le mémoire précédent.

3° Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la cétone chlorée obtenue par oxydation des méthylchlorhydrines.

D'après les recherches exposées dans le mémoire précédent, l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, issus du Δ_3-métbylcyclohexène, engendre deux

diméthyl-2.5-cyclohexanols stéréoisomères qui, par oxydation chromique, conduisent à une seule diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°); l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la cétone chlorée obtenue par oxydation chromique du mélange des deux méthylchlorhydrines devait conduire de même uniquement à cette diméthyl-2.5-cyclohexanone (semicarbazone F. 122°): il nous a paru intéressant de vérifier ce fait.

15 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone issue des méthylchlorhydrines, traités dans les mêmes conditions que les autres cétones chlorées, nous ont fourni 5 à 6 gr. de produit bouillant entre 167 et 176°; traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en solution hydro-alcoolique, ce produit nous a fourni uniquement la semicarbazone fusible à 122°.

L'obtention de la diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°) par action de l'iodure de méthyl-magnésium soit sur la cétone chlorée obtenue par oxydation chromique des chlorhydrines issues du Δ_3-méthylcyclohexène, soit sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone solide (F. 55-56°) issue de la méta-méthylcyclohexanone confirme nettement la constitution que nous avions attribuée à la diméthyl-2.5-cyclohexanone, ainsi que l'identité des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanones qui lui donnent naissance.

La seule objection possible est que nous n'ayons pas pu amener à cristallisation la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone préparée à partir du Δ_3-méthylcyclohexène; cela tient, comme nous l'avons déjà indiqué, à l'impossibilité de l'obtenir par ce procédé dans un état de pureté suffisant.

Conclusions.

En résumé, il résulte des recherches que nous venons d'exposer que la constitution de la chlorométhylcyclohexanone, obtenue par oxydation chromique du mélange des deux chlorhydrines stéréoisomères issues du Δ_3-méthylcyclohexène, ainsi que celle de la diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°) sont nettement établies; elles se rangent dans la série des cyclohexanones disubstituées 2.5 :

CH-CH³	CH-CH³
H²C / \ CH²	H²C / \ CH²
H²C \ / C=O	H²C \ / C=O
CH-Cl	CH-CH³
Chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone.	Diméthyl-2.5-cyclohexanone.

Or, les travaux exposés au cours du mémoire précédent ont fait apparaître les résultats suivants :

1° L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène conduit à un diméthylcyclohexanol (allophamate F. 158°) qui, oxydé par l'acide chromique, donne naissance à la diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°).

2° L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur chacune des deux chlorhydrines issues du Δ_3-méthylcyclohexène fournit deux

diméthylcyclohexanols (allophanates F. 158° et F. 125°); par oxydation chromique, chacun d'eux conduit à la même diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°).

3° L'oxydation chromique du mélange de ces chlorhydrines engendre une chlorométhylcyclohexanone qui, traitée par l'iodure de méthyl-magnésium, conduit encore à la même diméthylcyclohexanone (semicarbazone F. 122°).

Il en résulte que, dans tous ces composés, la position respective des fonctions alcoolique et cétonique d'une part, du radical méthyle introduit dans la molécule et de l'atome de chlore d'autre part, est toujours la même, et qu'aucun doute ne peut exister sur la constitution que nous avions attribuée aux dérivés disubstitués du cyclohexanol et de la cyclohexanone précédemment étudiés.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 12. — Etude quantitative de l'action des sels de mercure sur les acides dialcoylbarbituriques. II. Dérivés diallylé et isopropylallylé; par M. Paul FLEURY.

(8.11.1925.)

Nous étudions dans ce mémoire l'action du sulfate mercurique et du bichlorure de mercure sur les deux acides dialcoylbarbituriques à chaînes allylés que nous avons signalés précédemment comme donnant des précipités avec le sublimé. Les méthodes sont celles que nous avons décrites dans le précédent mémoire (1).

En ce qui concerne l'action du sulfate mercurique, nous n'entrerons pas dans le détail de nos expériences, qui ont été conduites d'une façon tout à fait parallèle à celles exécutées sur les acides dialcoylbarbituriques précédemment étudiés.

Nous donnerons des détails plus circonstanciés dans l'étude de l'action du bichlorure de mercure.

Première partie. — Action du sulfate mercurique.

1° *Acide allylisopropylbarbiturique* (2) (P.M. = 210).

1. Le sulfate mercurique agissant sur une solution aqueuse d'acide allylisopropylbarbiturique donne un précipité dont la *composition est variable* à la fois avec l'*acidité* du réactif et avec la *concentration de la solution* d'acide barbiturique, comme dans le cas de l'acide butyléthylbarbiturique. Si l'on opère avec la solution neutre (?) de sulfate mercurique, la précipitation est totale et l'on trouve que la fixation du mercure par unité de poids d'acide barbiturique croît lorsque diminue la quantité de dérivé barbiturique

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 1656.

(2) Le produit que nous avons utilisé pour nos recherches a été mis aimablement à notre disposition par la maison Hoffmann La Roche, à qui nous adressons tous nos remerciements.

en réaction. Avec la solution acide du sel de mercure, ce phénomène se trouve masqué par l'action dissolvante très marquée de l'acidité.

II. La *composition* du précipité obtenu en milieu acide est voisine de celle représentée par la formule 2,5 HgO.3AH et cette composition n'est pas altérée par le lavage. Avec la solution « neutre » de sulfate mercurique la *composition du précipité bien que variable, reste toujours supérieure à celle de la formule précédente et semble tendre vers* 3 HgO,3 AH, quand diminue la concentration du dérivé barbiturique. On ne voit donc pas apparaître ici le composé 2 HgO, 3 AH signalé dans les cas précédents.

III. Le précipité obtenu en milieu acide présente *deux caractères très particuliers* que nous n'avons pas encore rencontrés : d'une part, il n'est que *partiellement soluble* dans l'acide chlorhydrique étendu (environ *n*), la dissolution complète n'étant obtenue qu'avec l'acide chlorhydrique *concentré* à froid, d'autre part, le dosage du *mercure par cyanoargentimétrie* donne un chiffre *très inférieur* à la réalité (par ex. 32,5 au lieu de 45,6). La suite de notre travail nous a fait admettre que ces deux caractères sont corrélatifs et que le mercure se trouve, dans ce cas, dans un état différent des cas précédents (*mercure « dissimulé »*).

IV. La précipitation par la solution « neutre » de sulfate mercurique étant complète et donnant un précipité insoluble dans l'eau de lavage, on pourrait utiliser cette précipitation pour l'isolement de l'acide allylisopropylbarbiturique. Mais par suite des variations dans la composition du précipité (phénomène d'adsorption) cette réaction se prête mal à un dosage de ce corps par voie indirecte.

2° *Acide diallylbarbiturique* (1) (P.M. = 208).

I. Par action du sulfate de mercure sur une solution aqueuse d'acide diallylbarbiturique, on obtient un précipité dont la composition paraît indépendante de l'acidité du réactif (comme dans le cas de l'acide phényléthylbarbiturique) mais par contre *varie considérablement avec la concentration du dérivé diallylé*, la fixation du mercure augmentant relativement quand diminue la quantité d'acide barbiturique présent, comme pour l'acide isopropylallylbarbiturique. Cette précipitation ne paraît pouvoir être à peu près *complète* qu'en présence d'un *grand excès de réactif.*

II. La *composition* des précipités, calculés d'après le mercure disparu, est toujours *supérieure* à la valeur représentée par la formule 3 HgO,3 AH c'est-à-dire à la limite supérieure que nous avons trouvée pour le dérivé isopropylallyle et paraît tendre, surtout en présence d'alcool, vers 6 HgO,3 AH.

III. En étudiant l'un de ces précipités, nous avons constaté qu'il contenait *autre chose que le dérivé allylé et HgO* dont la somme ne représente que 95/00 environ du composé. Le précipité a retenu en effet de l'acide sulfurique et de l'eau s'éliminant à 100-110°, mais

(1) La maison Ciba nous a fourni gracieusement le produit utilisé dans ces recherches. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de nos sincères remerciements.

dont la majeure partie se fixe à nouveau après refroidissement si l'on maintient le corps à l'air libre. Sa composition peut être représentée, à peu près, par la formule $3 AH . 5 HgO . 0{,}5 SO^4Hg . 5 H^2O$.

IV. De plus, nous retrouvons *deux caractères* que nous avons déjà signalés pour l'acide isopropylallylé, mais encore plus accentués : *l'insolubilité dans l'acide chlorhydrique* dilué et la *dissimulation partielle du mercure* au titrage, par cyanoargentimétrie, cette méthode donnant au contraire des résultats exacts, si l'on a soin de traiter préalablement le précipité par l'acide chlorhydrique concentré.

V. La difficulté pour obtenir une précipitation totale et les grandes variations de composition du précipité, ne permettent pas d'utiliser ce précipité, malgré son insolubilité dans l'eau, pour isoler quantitativement et doser par voie indirecte l'acide diallylbarbiturique.

2e Partie. — Action du bichlorure de mercure.

1° *Acide diallylbarbiturique.*

I. *Étude quantitative de la précipitation par le bichlorure de mercure.*

L'étude qualitative de cette précipitation nous a montré que pour obtenir une réaction sensible, il fallait opérer en présence d'un grand excès de sel mercurique, au bain-marie bouillant, la réaction dans ce dernier cas étant bien plus rapide. Nous avons cherché à préciser cette observation par des recherches quantitatives.

Nos expériences ont été faites en chauffant une heure au bain-marie bouillant 100 cc. d'eau contenant des proportions décroissantes d'acide diallylé (150 à 30 mgr.) en présence de quantités croissantes de chlorure mercurique (depuis 0gr,50 jusqu'à la saturation, soit 6gr,6). Dans chaque expérience, nous avons pesé le précipité après lavage et dessiccation à + 100° et, tout au moins pour les premiers termes, nous avons recherché quelle quantité d'acide barbiturique restait en solution. Voici nos résultats :

Composition de l'expérience					
Acide A en mgr.	$HgCl^2$ en gr.	Rapport $HgCl^2/A$	A resté en solution en mgr.	Poids du précipité en mgr.	Rapport Précipité/A
150	0,5	**3,33**	23,0	392	**2,61**
150	1,0	**6,66**	6,0	472	**3,14**
75	1,0	**13,33**	0,3	262	**3,49**
37,5	1,0	**26,66**		143	**3,78**
37,5	2,0	**53,33**		153	**4,08**
37,5	4,0	**106,66**		161	**4,28**
30	6,6	**222,00**		134	**4,47**

On voit que, dans les conditions de nos expériences, il faut, pour obtenir une précipitation totale, que le poids du bichlorure de mercure atteigne près de 15 fois le poids de l'acide diallylé, mais même après que cette précipitation est devenue totale, si l'on augmente la concentration du sel mercurique, le poids du précipité continue à

augmenter jusqu'à atteindre 4,5 fois le poids de l'acide barbiturique mis en œuvre dans le cas où l'on emploie une solution saturée de bichlorure (ce qui dans notre expérience représente 222 fois le poids d'acide).

Ces résultats quantitatifs expliquent à la fois la nécessité d'un grand excès de bichlorure de mercure et la sensibilité de la réaction.

II. *Etude d'un précipité.*

I. *Préparation.* — Acide diallylbarbiturique, 1gr,50; eau distillée, 250 cc.; solution saturée de $HgCl^2$, 300 cc. (soit environ 20 gr.); eau, Q.S. pour 900-950 cc. Mettre au bain-marie bouillant pendant 6 h. Filtrer, laver soigneusement à l'eau froide jusqu'à disparition aussi complète que possible des chlorures. Après dessiccation à 100-110°, le précipité pesait 4gr,91.

Le rapport $HgCl^2/A$ est de 13,3. Le rapport précipité/A est de 3,26 donc peu différent de celui qui est consigné dans le tableau pour des expériences faites dans des conditions un peu différentes avec le même rapport $HgCl^2/A = 13,3$ et qui nous a donné 3,49.

II. *Composition.* — Le précipité se présente, après dessiccation, sous forme d'une poudre blanche grenue. Il se dissout difficilement dans le cyanure de potassium, mais cette dissolution devient rapide en présence d'ammoniaque.

Il est insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique même concentré. Pour le dissoudre, il faut le *chauffer au bain-marie bouillant* dans l'acide chlorhydrique *concentré* (D = 1.17).

A. *Analyse par la méthode déjà décrite.* — On opère la dissolution de la prise d'essai en la traitant par 2 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1.17) au bain-marie bouillant pendant *15-20 minutes au moins.* On étend d'eau (50 cc.) et l'on traite *aussitôt* par un courant d'hydrogène sulfuré :

	I	II	III
Prise d'essai (en mgr.).......	303,4	295,1	406,7
AgS pesé (en mgr.)..........	203,3	195,6	271,4
d'où HgO calculé............	189,0	182,0	252,2
Acide barbiturique pesé.....	78,4	74,0	103,3

Remarque. — L'extrait éthéré était cristallisé. Après recristallisation dans l'eau, son point de fusion était 168-169° (au lieu de 171°). En solution chloroformique il absorbait le brôme comme une solution d'acide diallylbarbiturique :

	I	II	III	
Acide barbiturique....	78,4	74,0	103,3	
HgO.................	189,0	182,0	252,2	
Total.........	267,4	256,0	355,5	
Théorie......	303,4	295,1	406,7	
Déficit........	36,0	39,1	51,2	
Soit p. 100....	11,8	13,4	12,6	Moyenne, 12,55

Il y a donc un déficit non négligeable puisque, même en comptant tout le mercure comme HgO, il atteint en moyenne 12,55 0/0.

Recherche de l'eau. — Une prise d'essai mise soit dans le vide phosphorique à froid, soit maintenue 12 heures à 100-110°, n'a pas varié de poids. Il n'y a donc pas d'eau décelable par ces deux moyens.

Dosage du chlore. — Une recherche qualitative nous ayant révélé la présence du chlore, nous avons dosé cet élément par la méthode à la chaux.

	I	II	
Prise d'essai (en mgr.)	201,6	48,7	
NO_3Ag (en cc.)..	5,9 (décinormal)	6,70 (cinquantième normal)	
Cl en mgr.)	21,0	4,76	
Cl pour 100	10,42	9,80	en moyenne, 10,1

Si l'on exprime ce chlore en $HgCl^2$, comme cela semble légitime, le précipité contiendrait 38,6 0/0 de $HgCl^2$.

Composition. — La composition du précipité devient alors la suivante, en traduisant sous forme de HgO le mercure qui n'est pas utilisé sous forme de $HgCl^2$.

Acide diallylbarbiturique..........	25,50
$HgCl^2$..............................	38,60
HgO	31,60
Total...........	95,70

Il subsiste donc encore un *déficit* très net de 4,3 0/0. Pour le combler, il est difficile de supposer autre chose que de l'eau. Mais comme il est impossible de la déceler soit dans le vide phosphorique, soit à 100-110°, on pourrait admettre qu'elle entre dans la molécule sous forme d' « eau de constitution ». Si l'on admet que deux molécules d'eau sont fixées grâce aux deux groupes allyles, on calcule que 25,5 d'acide diallylbarbiturique fixeraient 4,3 d'eau, c'est-à-dire exactement le déficit constaté.

La composition du précipité deviendrait alors voisine de celle représentée par la formule $3(AH,2H^2O).3,5HgO,3,5HgCl^2$.

	Trouvé	Calculé
AH..................	25,5	25,6
HgO	38,6	39,1
$HgCl^2$.................	31,6	30,9
H^2O.................	4,3	4,4
	100,0	100,0

B. *Dosage du mercure par cyanoargentimétrie.* — On opère à

l'aide d'une solution cinquantième normale. Le virage est très difficile à saisir :

Prise d'essai (en mgr.).............	48,5
Hg $n/50$ (corrigé) (en cc.)...........	2,1
HgO (en mgr.)......................	9,1
HgO pour 100	18,7
HgO trouvé par HgS................	57,0

Cette valeur (18,7) ne *représente qu'environ 33 0/0 du mercure total*. Les deux tiers du mercure sont donc dissimulés au cyanure.

3° *Résumé et conclusions*. — I. La précipitation complète de l'acide diallylcbarbiturique ne peut être obtenue qu'en présence d'un grand excès de bichlorure de mercure, dépassant 15 fois le poids du dérivé diallylé mis en œuvre, mais si l'on augmente la concentration du sel mercurique au-delà même de cette proportion, le poids du précipité continue à croître jusqu'à dépasser 4 fois le poids de l'acide barbiturique quand on opère avec une solution saturée de sublimé.

II. Le précipité obtenu est insoluble dans l'eau et à froid dans l'acide chlorhydrique même concentré, mais il s'y dissout *à chaud*. Il est soluble dans le cyanure en présence d'ammoniaque, mais le titrage par *cyanoargentimétrie* ne permet d'y retrouver qu'*un tiers du mercure total*. Nous avons déjà trouvé ces deux caractères (insolubilité dans HCl dilué et dissimulation du mercure au cyanure) dans le précipité obtenu par le sulfate mercurique sur ce même corps, mais moins accentués, puisque dans ce dernier cas, on pouvait le dissoudre *à froid* dans l'acide chlorhydrique concentré.

III. L'étude de la composition d'un de ces précipités montre qu'il a retenu des quantités importantes de chlorure et, de plus, permet de supposer qu'il contient de l'eau de constitution. Sa composition peut être assez fidèlement représentée par la formule $3(AH, 2H^2O)$, $3{,}5\,HgO, 3{,}5\,HgCl^2$.

IV. Comme la précipitation peut être totale, que le précipité est insoluble dans l'eau et que l'acide barbiturique peut être régénéré par action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud, cette réaction pourrait être utilisée pour l'*isolement quantitatif* de l'acide diallylbarbiturique.

2° *Acide isopropylallylbarbiturique.*

1° *Conditions de la précipitation par le bichlorure de mercure.* — Une étude qualitative préalable nous a montré que l'action du chlorure mercurique sur la solution aqueuse d'acide isopropylallylbarbiturique donnait lieu par chauffage au bain-marie, à un précipité blanc, qui n'apparaissait que *par refroidissement*. Nous avons en même temps indiqué la sensibilité de la réaction (1). Nous donnons ici quelques précisions quantitatives sur les conditions de cette précipitation.

Pour obtenir l'apparition d'un précipité, il faut non seulement

(1) Voir *Journal de Ph. et de Ch.*, t. 2, p. 465, 1925.

que la concentration du sublimé soit assez grande, mais encore que le sel mercurique soit en très *grand excès par rapport à l'acide barbiturique*, sinon il n'y a pas de précipitation.

Par exemple, si l'on chauffe une demi-heure au bain-marie bouillant 10 cc. d'une solution presque saturée de sublimé (1/15) contenant 20 mgr. d'acide isopropylallylbarbiturique, il ne se produit aucun précipité par refroidissement, même au bout de 24 heures. Mais il suffit d'ajouter à 2cc,5 de la solution précédente (qui, bien que chauffée, n'a donné aucun précipité par refroidissement), 7cc,5 d'une solution saturée de sublimé pour obtenir *immédiatement sans chauffage* un abondant précipité. Il faut remarquer que si l'on répète une expérience semblable avec 2cc,5 de solution *qui n'a pas été soumise préalablement au chauffage*, il ne se produit *rien* immédiatement, par addition de 7 cc. de la même solution saturée de sublimé. Le chauffage du bichlorure de mercure avait donc produit une *modification*, bien que celle-ci ne se soit pas manifestée par l'apparition d'un précipité. Enfin, si au lieu de diluer les 2cc,5 de solution, préalablement chauffée et refroidie, avec 7cc,5 de solution de chlorure mercurique, on remplace ceux-ci par 7cc,5 d'eau, on n'obtient plus qu'un trouble ne donnant pas lieu à un précipité. Donc, pour que le précipité apparaisse, il faut un excès convenable de chlorure mercurique.

2° *Etude d'un précipité.* — I. *Préparation.*

Acide isopropylallylbarbiturique..	1 gr.
Solution saturée de sublimé	900 cc. (soit 60 gr.)
Eau distillée.....................	100 cc.

On maintient cette solution 2 à 3 heures au bain-marie bouillant. Par refroidissement, il y a apparition d'un précipité qui augmente lentement, pendant plusieurs jours et se présente sous forme de croûtes dures. Au bout de trois jours, on sépare les eaux-mères, on broie au mortier le précipité, on le jette sur un filtre taré et on le lave à l'eau distillée. Ce lavage est *extrêmement pénible* et il n'a pas fallu moins de *trois litres d'eau* s'écoulant goutte à goutte (environ 2 gouttes à la seconde) pour éliminer le chlorure, en même temps on observe une diminution très nette du précipité et un changement dans son aspect, qui devient un peu gélatineux. Après dessiccation à 100-110°, le précipité lavé pesait 1gr,19.

II. *Eaux-mères.* — Les eaux-mères après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré ont donné un extrait éthéré cristallisé pesant 0gr,430. La précipitation était donc très loin d'être complète puisque l'acide précipité atteignait seulement 57 0/0 de l'acide total.

III. *Eaux de lavage.* — Après élimination du mercure et réduction, par évaporation au bain-marie, à un petit volume (100 cc.), on a obtenu un extrait éthéré ne pesant que 0gr,033, donc très faible, surtout si l'on tenait compte de l'acide apporté par les eaux-mères. Ce précipité est donc tout à fait insoluble dans l'eau.

IV. *Composition.* — Le précipité a été analysé par la méthode que nous avons décrite, en tenant compte cependant de ce que ce

précipité n'est soluble que dans l'acide chlorhydrique *concentré* froid.

	I	II	III
Prise d'essai (en mgr.)	208,2	246,4	209,2
HgS pesé (en mgr.)	139,3		140,0
d'où Hg calculé	120,0		120,5
d'où HgO —	129,3		130,2
Acide barbiturique pesé (en mgr.)	65,2	77,7	

Remarque. — Après recristallisation dans l'eau de l'extrait éthéré qui était lui-même cristallisé, le point de fusion du produit était de + 137° (au lieu du chiffre théorique de + 138°).

Contrôle. — Si on calcule la composition p. 100 en exprimant tout le mercure sous forme de HgO, on a, en moyenne :

Acide barbiturique	31,5
HgO	62,3
Total	93,8

Il y a donc déficit de 6,2 0/0.

Recherche de l'eau. — Une prise d'essai, maintenue à 100-110° quelques heures, ne perd pas de poids.

Dosage du chlore. — Un essai qualitatif nous ayant montré la présence d'une quantité notable de chlore, nous avons dosé cet élément par la méthode à la chaux :

Prise d'essai (en mgr.)	45,8
NO^3Ag en cc. sol. $n/50$	3,37
Cl (en mgr.)	2,4
Cl pour 100	5,23

En exprimant, comme cela semble légitime, ce Cl sous forme de $HgCl^2$ le précipité contiendrait 19,8 $HgCl^2$ 0/0.

Composition. — En mettant sous forme de HgO, le mercure qui reste après avoir transformé le Cl en $HgCl^2$, on trouve alors la composition suivante :

Acide isopropylallylbarbiturique	31,5
$HgCl^2$	19,8
HgO	46,4
	97,7

Pour combler ce déficit, on est amené à supposer la présence de l'eau, bien que non décelable par perte de poids de 100-110°.

Si l'on admet alors que grâce au groupement allyle, il y a fixation de $1H^2O$ pour 1 molécule d'acide, le calcul donne pour 31,5 d'acide barbiturique 2,7 d'eau qui représente, à peu de chose près, le déficit observé.

La composition se rapproche alors sensiblement de la formule $2(AH,H^2O).3HgO.HgCl^2$ que l'on peut aussi écrire, pour faciliter la

comparaison avec les précipités obtenus avec les autres corps de la même série (3 AH.H^2O).4,5HgO,1,5HgCl^2.

	Trouvé	Calculé
A	31,5	30,6
HgO	19,8	19,7
HgCl^2	46,4	47,1
H^2O	2,7	2,6
	100,4	100,0

B. *Dosage du mercure par cyanoargentimétrie.* — Ce dosage opéré à l'aide de solution N/50 nous a donné les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai (en mgr.)	47,6	54,1
Hg *n*/50 (en cc.)	4,56	4,23
HgO (en mgr.)	19,7	22,8
HgO pour 100	41,3	42,1
HgO trouvé par HgS... En moyenne.	62,3	

On ne retrouve donc par cette méthode qu'une fraction du mercure (environ les deux tiers).

3° *Résumé et conclusions.* — I. Pour obtenir, par refroidissement après chauffage au bain-marie, un précipité dans l'action du chlorure mercurique sur une solution aqueuse d'acide isopropylallylbarbiturique, il faut 1° que la solution de sublimé soit assez concentrée ; 2° qu'il y ait, par rapport à l'acide barbiturique, un excès suffisant de sel mercurique. En pratique il est nécessaire d'employer une solution de sublimé à une concentration voisine de la saturation (1 p. 15) en proportion telle que le poids du sel de mercure soit *au moins* 50 à 100 fois celui de l'acide barbiturique mis en œuvre. Mais même avec cette proportion, la précipitation est loin d'être complète.

II. Le précipité (obtenu en opérant avec un rapport HgCl^2/A = 60) est tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué. Il ne se dissout que dans HCl concentré. Il ne laisse titrer qu'une partie de son mercure par cyanoargentimétrie après dissolution directe dans la solution de cyanure. Ce sont deux caractères que nous avons trouvés également pour l'acide diallylbarbiturique. Il contient du Cl, même après un lavage complet qui, d'ailleurs, est très pénible, et l'on est amené à admettre la présence d'une certaine proportion d'eau non décelable à 100-110° et qui correspond exactement à 1 molécule pour 1 molécule d'acide. Sa composition peut être représentée assez approximativement par la formule (3 AH.H^2O).4,5HgO.1,5 HgCl^2.

III. La précipitation incomplète de l'acide isopropylbarbiturique par le sublimé rend impossible l'utilisation de ce précipité, malgré son insolubilité dans l'eau, pour l'isolement quantitatif de ce corps. Elle constitue seulement une réaction purement qualitative.

Conclusions.

Des observations consignées dans ces deux mémoires, on peut tirer les conclusions suivantes :

Au point de vue théorique. — Les précipités obtenus par action du sulfate mercurique sur les cinq acides dialcoylbarbituriques étudiés peuvent tous être représentés par la formule mAH,nHgO (AH = acide barbiturique disubstitué), montrant qu'il ne s'est produit *aucune élimination d'eau* entre les molécules d'acide et celles d'oxyde de mercure. Ils contiennent *toujours plus de un demi atome de mercure pour une molécule d'acide*, ce qui les différencie nettement des corps obtenus par P. Lami (1) par action du bichlorure de mercure sur l'acide pris *à l'état de sel de sodium*.

Pour les trois acides *à radicaux non allylés* (les acides phényléthylé, diéthylé et butyléthylé) la formule du précipité varie selon les conditions que nous avons précisées, de 3AH.2HgO à 3AH.2,5HgO.

Avec les *acides allylés* (acides isopropylallylé et diallylé) la composition des précipités est toujours *supérieure* à 3AH.2,5HgO et peut aller jusqu'à la valeur 3AH.6HgO. Le mercure y est *partiellement dissimulé.*

Seuls les dérivés diallylés, pris à l'état d'acide *libre*, donnent des précipités avec le *bichlorure de mercure.* Ces précipités se conduisent comme des *composés d'adsorption* retenant des quantités plus ou moins considérables de *chlorure* mercurique. Ils semblent également avoir *fixé de l'eau* que l'on pourrait considérer comme eau de constitution. Ils se conduisent comme des complexes à *mercure* partiellement *dissimulé.*

La présence du *radical allyle* imprime donc des *caractères très particuliers* à la précipitation par les sels de mercure. Mais, même pour les trois acides non allylés, la substitution d'un radical éthyle par un radical gras plus complexe (butyle) ou par un radical aromatique (phényle) suffit pour amener des modifications très nettes dans leur comportement vis-à-vis du sulfate mercurique.

Au point de vue pratique. — *Qualitativement*, la précipitation par le sulfate mercurique constitue une *réaction générale* des acides dialcoylbarbituriques d'une sensibilité d'ailleurs très variable, selon l'acide employé. La réaction avec le bichlorure de mercure paraît, par contre, spécifique des dérivés allylés.

Quantitativement, la plupart de ces précipités sont susceptibles de se prêter à l'*isolement quantitatif* des acides dialcoylbarbituriques et dans quelques cas, la fixation du mercure est assez régulière pour permettre un *dosage indirect* de ces corps.

(1) *Bull. Chim. Farmac.*, t. 53, p. 193, 1914.

POIDS ATOMIQUES ET ISOTOPES (*)

Par Théodore Williams RICHARDS

Professeur à l'Université Harvard, Cambridge, Massachusetts (Etats-Unis d'Amérique).

Cette idée que la matière, sous toutes ses formes, est constituée par des particules invisibles, mais de dimensions finies, remonte au-delà des commencements de l'histoire écrite du monde; car il est certain que l'homme pensant, dès qu'il entreprit d'expliquer la nature qui l'entourait, imagina une hypothèse atomique grossière au cours de ses premiers essais d'interprétation.

Il est vrai que les Egyptiens, dont la civilisation était déjà si avancée, il y a trois mille ans, ne paraissent pas s'être souciés de cette doctrine. D'après ce que leurs écrits et leurs tombeaux ont pu nous révéler, il semble que ce soit les questions d'ordre pratique, surtout, qui les aient intéressés, mais il se peut aussi que leurs hiéroglyphes si compliqués les aient considérablement gênés pour transmettre des notions plus subtiles. Quoi qu'il en soit, il est évident que leurs contemporains, les penseurs de l'Inde et de l'Asie Mineure, se sont souvent livrés à des considérations plus abstraites. Les origines peut-être indépendantes de la philosophie de Vaiseshika et des théories atomistiques du légendaire Leucippe et de son remarquable disciple Démocrite, passé maître en bon sens, ainsi que celles de leurs successeurs des écoles d'Epicure et de Lucrèce, se perdent dans les brouillards de l'antiquité.

Quant à Newton, qui fut un partisan fervent de la théorie atomistique, personne ne peut dire jusqu'où pénétra sa pensée dans la compréhension profonde de la matière. Ses idées à ce sujet sont à jamais anéanties depuis le jour où furent brûlés ses précieux manuscrits; car il se refusa toujours, dans la suite, à en divulguer le contenu. Comme chacun le sait, cette théorie vraisemblable devint un outil vraiment pratique pour le chimiste lorsque Dalton, après avoir découvert les lois des proportions définies et des proportions multiples des combinaisons entre les éléments, eût démontré — il n'y a pas plus de cent-vingt ans — qu'une hypothèse atomique en constituait l'interprétation la plus raisonnable (1). Il est évident que l'explication la plus correcte de ces lois réside dans l'hypothèse que les proportions de combinaison chimique sont déterminées par les poids des atomes qui entrent en jeu. C'est là un

* Essai composé à l'occasion de l'inauguration du Laboratoire Sterling de Chimie, Yale University, U. S. A. (*Chemical Reviews*, vol. 1 n° 1, avril 1924).

Cette traduction a été autorisée et revue par l'auteur, qui a bien voulu y apporter quelques additions et mises au point. (N. D. L. R.)

exemple remarquable de la façon dont une vague spéculation philosophique peut se développer et devenir un moyen des plus commodes et des plus utiles pour coordonner les faits et contribuer au progrès d'une science expérimentale.

La découverte de la radioactivité, il y a vingt-sept ans environ, devait passablement ébranler cette doctrine chimique si bien établie et si éminemment utile. Il est rare que la pensée scientifique ait été aussi profondément bouleversée par la découverte de faits isolés. On vit alors revivre la croyance des alchimistes du moyen-âge au sujet de la transmutation possible des éléments. En fait, que la transmutation des éléments ordinaires soit, oui ou non. possible, il n'en est pas moins certain que le radium, par exemple, élément chimique bien défini du groupe du calcium, se désintègre spontanément en produisant de l'hélium et du plomb. Si, par conséquent, un « élément chimique » bien défini peut se désintégrer, si ses atomes peuvent se briser, que devient la théorie atomique qui, depuis plus d'un siècle, est à la base de tous les raisonnements des chimistes? Avait-on le droit de conserver plus longtemps les vieilles définitions des mots « élément » et « atome »? En outre que pouvaient désormais signifier les poids relatifs des atomes ? Ne supposait-on pas, jusque-là, que les atomes étaient, en effet, réellement indivisibles et que les éléments formés par les atomes étaient les constituants ultimes de l'Univers. Voilà quelques questions dont on ne saurait méconnaître l'importante influence sur la pensée chimique.

De temps en temps, il est bon, dans tous les domaines de l'activité humaine, de passer en revue les connaissances existantes, d'en examiner à nouveau les prémisses et d'essayer d'établir quelle valeur ont pu conserver les anciennes idées. Les résultats extraordinaires obtenus au cours des vingt-cinq dernières années du dix-neuvième siècle rendent une revision du sujet des poids atomiques particulièrement opportune.

En fait, nous constatons qu'en majeure partie, nos connaissances d'il y a trente ans restent toujours intactes. Seules, deux hypothèses ne peuvent plus être soutenues : la première, que les éléments sont rigoureusement immuables et, par conséquent, réfractaires à toute transmutation ou décomposition ; et la seconde, que tous les atomes d'un élément donné possèdent exactement le même poids. Il nous faut aujourd'hui renoncer à ces deux hypothèses ; mais il suffit d'un examen approfondi du sujet pour se rendre compte qu'elles ne sont aucunement essentielles à la théorie atomique chimique. Elles ne sont que les postulats a priori d'hypothèses philosophiques. A vrai dire, elles paraissaient déjà suspectes, quelques dizaines d'années avant la découverte du radium.

En 1815, un médecin anglais, Prout (2), émit l'idée que tous les atomes sont simplement des agrégats du plus léger d'entre eux, l'atome d'hydrogène. Nous verrons plus loin quel sort a été réservé à cette hypothèse. Les astrophysiciens ont souvent suggéré l'idée que les températures élevées et les champs électriques intenses qui règnent dans le soleil et les étoiles pouvaient désintégrer tous nos éléments terrestres et les transformer en hydrogène. Les chimistes

aussi partageaient volontiers cette manière de voir, malgré les échecs des alchimistes. C'est ainsi que j'essayai, il y a vingt-cinq ans, de désintégrer les atomes de certains métaux, à l'aide de la batterie alors unique de Trowbridge, dont la force électromotrice était très élevée, mais les résultats furent négatifs. On considérait donc la transmutation comme un phénomène possible et vraisemblable, mais qui restait non confirmé. D'autre part, au sujet de la seconde hypothèse, si les expérimentateurs qui déterminaient les poids atomiques avaient cru maintes fois constater des différences dans le poids atomique d'un élément donné, ce fut seulement pour découvrir plus tard que cette conclusion résultait d'expériences qui n'avaient pas été exécutées avec tout le soin désirable. Ainsi, ces deux idées révolutionnaires, en réalité, n'étaient pas nouvelles. La révolution se fit seulement lorsqu'il fut possible de produire en leur faveur une preuve certaine et décisive. Mais, comme je l'ai déjà signalé, ces idées, pour révolutionnaires qu'elles étaient, constituaient plutôt une extension de nos connaissances qu'un abandon de vérités précédemment découvertes. Toutes les substances élémentaires qui interviennent au cours de notre vie de chaque jour demeurent indéfiniment stables, dans les conditions normales. Aucune des réactions chimiques dont dépend notre vie et dont nous nous servons dans l'industrie ou dans nos recherches n'est modifiée. La théorie atomique chimique à l'aide de laquelle nous expliquons les réactions et les relations quantitatives qu'elles manifestent sont aujourd'hui beaucoup plus solidement établies qu'il y a trente ans. La loi d'Avogadro (3) sur laquelle repose depuis longtemps toute la notation symbolique de la chimie est aujourd'hui d'une évidence bien plus convaincante que ne l'aurait jamais imaginé Avogadro lui-même.

Nos connaissances plus récentes ont tout d'abord entraîné la découverte de faits qui nous ont éclairés sur la nature et la structure possible des atomes. Les recherches se poursuivent inspirées par cette nouvelle conviction que la structure atomique n'est pas tout à fait aussi stable qu'on l'avait cru autrefois. « La particule dure et massive » de Lucrèce et de Newton apparaît aujourd'hui comme un assemblage qui n'est ni infiniment dur, ni complètement indestructible. Cette modification des doctrines anciennes est basée principalement sur l'étude de conditions extraordinaires et particulièrement difficiles à obtenir; il n'en est pas moins vrai que les résultats acquis présentent le plus grand intérêt, non seulement en ce qui concerne ces conditions extraordinaires elles-mêmes, mais aussi à cause de la lumière qui en jaillit sur les conditions fondamentales et stables des phénomènes ordinaires.

On constate que pour les travaux courants de chimie, les poids atomiques, en particulier, ont gardé sensiblement toute leur signification et toute leur importance fondamentale. En fait, ils ont acquis un sens nouveau, et les recherches qui ont pour but de déterminer leurs valeurs exactes ont vu leur domaine s'élargir plutôt que se rétrécir. Car si, comme nous le croyons aujourd'hui, quelques-uns au moins des éléments se désintègrent, nous avons à mesurer non seulement le poids des « atomes » initiaux qui ont démenti leur

ancienne étymologie, mais aussi ceux de leurs fragments. En outre, si, comme nous le verrons avec plus de détails dans la suite, les atomes d'un même élément peuvent posséder des poids légèrement différents, il semble que les valeurs de ces poids ne soient ni accidentelles, ni un effet du hasard, mais qu'elles sont nécessairement déterminées par la structure interne des atomes et par les circonstances de leur évolution. Par conséquent, il y a beaucoup d'éléments pour lesquels il s'agit de déterminer non pas un seul poids atomique, mais deux, ou même un plus grand nombre, si nous voulons pleinement comprendre la nature des substances étudiées. C'est ainsi que le passage suivant, écrit il y a plus de quinze ans, se trouve confirmé par les découvertes récentes :

« C'est une question du plus haut intérêt et d'une importance essentielle pour la chimie et la philosophie naturelle, en général, que de savoir si les constantes de la chimie physique sont ou ne sont pas vraiment des constantes, mais sont susceptibles de varier entre d'étroites limites. Si cette seconde hypothèse est vraie, il importe de déterminer avec la plus grande précision possible les circonstances qui accompagnent chaque variation possible, afin d'en découvrir les causes profondes. Comme le disait Démocrite : « le mot hasard n'est que l'expression de l'ignorance humaine ». Tous ceux qui étudient les sciences naturelles, sachant combien sont impérieuses les lois qui régissent l'univers physique, se refuseraient à admettre qu'une telle variation, portant sur un nombre fondamental, pût être purement accidentelle. Toute variation doit avoir une cause et cette cause doit produire un effet profond dans tout l'univers physique. Ainsi, l'idée que les constantes supposées sont susceptibles de varier, au lieu de rester invariables, ajoute à l'intérêt qui s'attache raisonnablement à leur détermination exacte et elle élargit le champ possible de l'investigation au lieu de le restreindre » (4).

Ces considérations étant incontestables, nous allons passer brièvement en revue les aspects actuels les plus importants de la question des poids atomiques; nous étudierons tout d'abord les méthodes employées pour déterminer ces grandeurs; nous examinerons ensuite les conséquences les plus importantes des résultats obtenus.

Méthodes de détermination des poids atomiques.

On emploie aujourd'hui, pour déterminer les poids atomiques, trois méthodes théoriquement et pratiquement très différentes. La première de ces méthodes, que l'on considère encore comme la plus convenable, consiste dans l'analyse chimique de substances pures. L'on peut ainsi déterminer les proportions en poids suivant lesquelles les éléments se combinent entre eux.

A cette méthode classique qu'employa Dalton, puis, plus tard, Berzélius, de Marignac, Stas et un grand nombre d'autres savants, sont venues s'ajouter, plus récemment, deux autres méthodes radicalement différentes. L'une d'elles, qui implique la comparaison des poids moléculaires des gaz, basée sur la loi d'Avogadro, n'est défi-

nitivement acceptée que depuis trente ans, parce que, jusque-là, on ne considérait pas la loi d'Avogadro connue une généralisation exacte. C'est dire qu'il y a peu de temps que l'on comprend pourquoi les gaz réellement imparfaits, dont il faut comparer les densités, s'écarteut de la loi des gaz parfaits.

Il y a enfin une troisième méthode, qui ne remonte qu'à quelques années, c'est la méthode instituée par J. J. Thomson (5) et considérablement perfectionnée par F. W. Aston (6), basée sur la mesure de l'inertie d'atomes ou de molécules chargés et déviés par un champ électrique (et un champ magnétique). Cette méthode nous permet d'évaluer avec une très grande approximation le poids de groupes déterminés d'atomes individuels et elle nous apporte ainsi une preuve extrêmement importante à l'appui de cette proposition que les divers atomes d'un même élément peuvent avoir des poids différents.

Examinons successivement chacune de ces trois méthodes. La détermination exacte des poids atomiques par l'une ou l'autre d'entre elles comporte un travail très précis de laboratoire, et il est indispensable de prendre dans chaque cas des précautions particulières.

Quelles sont donc les précautions les plus importantes à prendre dans l'analyse chimique quantitative, afin d'obtenir le maximum de précision? Il faut, tout d'abord, s'assurer que chaque portion de substance que l'on pèse ne contient aucune impureté insoupçonnée; sinon le poids obtenu n'aurait pas de sens. C'est là un résultat difficile à obtenir. Il faut, ensuite, dès l'analyse commencée, veiller à ce que toute trace de chacune des substances à peser soit recueillie et arrive finalement à la balance au moment convenable. En un mot : « toute la vérité et rien que la vérité », voilà le but à atteindre. Le côté chimique de la question est beaucoup plus compliqué et incertain que l'opération physique de la pesée. Jusqu'à preuve du contraire, il faut considérer toute substance comme impure, toute réaction comme incomplète, et toute mesure comme entachée d'une certaine erreur.

Tous les chimistes savent avec quel soin et quelle attention minutieuse Berzélius, de Marignac et Stas employaient les méthodes quantitatives les meilleures, en vue d'atteindre la perfection dans ce genre de recherches (7). Aux résultats déjà acquis par leurs devanciers, chacun d'eux en ajouta d'autres, en même temps qu'il léguait à ses successeurs les fruits inestimables de sa propre expérience. C'est grâce à leurs travaux, en quelque sorte préliminaires, qu'il fut possible d'obtenir la précision que l'on atteint aujourd'hui; et tout l'honneur leur en est dû. L'exécution d'une analyse quantitative exacte est une opération laborieuse, fatigante et longue, et il faut vraiment être convaincu de l'importance et de la portée du résultat pour avoir la patience et le courage de l'entreprendre. Tyndall disait : « Ceux qui ignorent les détails de la recherche scientifique n'ont aucune idée du travail qu'exige la détermination de ces nombres sur lesquels reposent d'importants calculs ou d'où l'on tire d'essentielles conclusions. Ils ne peuvent imaginer quelle patience il a fallu à un Berzélius pour déterminer les poids ato-

miques, à un Regnault, pour déterminer les coefficients de dilatation, ou à un Joule, pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur. Pour aborder ces problèmes, il faut une mentalité dont l'austérité, sans doute, ne se rencontre à un tel degré dans aucun autre domaine de l'activité intellectuelle. On doit s'interdire tout désir qui n'aurait pas la vérité pour objet, et pour atteindre une exactitude parfaite, il ne faut craindre aucune peine et ne se laisser rebuter par aucune difficulté » (8).

Malgré tout le soin que Stas apportait dans ses recherches, il n'arriva pas à la plus grande exactitude possible. Au cours des années dernières, l'on s'est peu à peu aperçu que ses résultats relatifs aux métaux étaient légèrement trop élevés (9). Les erreurs provenaient d'une série de petites imperfections qui, pour la plupart, étaient de même sens. Sans doute, la plus grave de ces erreurs était-elle due au fait que Stas employait une quantité de matière si considérable qu'il lui était impossible d'obtenir dans la préparation de la substance le degré de pureté nécessaire et qu'il ne pouvait pas procéder à l'analyse dans les meilleures conditions requises. Il en résulta que l'argent, élément utilisé comme étalon, n'était pas parfaitement pur, comme Dumas l'avait soupçonné il y a longtemps. L'étalon auquel on comparait les métaux étant légèrement trop élevé, tous les résultats calculés ensuite se trouvèrent également trop forts. Une autre erreur de même sens provenait du fait que ses précipités contenaient des impuretés adsorbées ou occluses, parce que la précipitation de ses préparations avait lieu en solutions concentrées. On a évité cette erreur dans les travaux plus récents en se servant de solutions plus diluées. Ces précautions particulières relatives à l'adsorption et à l'occlusion sont parmi les plus importantes qu'il faut prendre dans un travail de ce genre. Il est également important d'éliminer toute quantité d'eau parasite et d'éviter toute erreur dans l'évaluation des minimes quantités de substances restées en dissolution. Il faut également signaler les pertes possibles par évaporation et le danger de contamination par les vases employés. La chimie physique moderne a été d'un grand secours dans les travaux récents en indiquant les dangers possibles et les moyens de les éviter. Nous ne pouvons pas, dans un article de ce genre, étudier à fond de tels détails, nous nous permettrons, cependant, de dire quelques mots sur deux de ces causes d'erreur que l'on cherche à corriger, depuis trente ans, par plusieurs dispositifs nouveaux.

Parmi toutes les sources d'erreur, la plus fréquente et aussi la plus perfide est la présence insoupçonnée de l'eau. Dans ces derniers temps, on a imaginé des types d'appareils qui permettent de dessécher, d'enfermer et de peser une substance anhydre dans des conditions telles qu'il ne peut s'introduire absolument aucune trace d'eau venant de l'atmosphère. On pourrait les utiliser avec profit dans tous les laboratoires de recherches quantitatives (10).

Un autre instrument, le « néphélomètre », a, de même, largement facilité les travaux récents de ce genre » (11). Le néphélomètre permet de mesurer approximativement les minimes traces de précipités en suspension, d'après l'intensité de la lumière qu'ils reflètent.

L'on peut évaluer ainsi des traces de substances si infimes qu'elles ne sauraient être retenues par aucun filtre. Le champ des applications de cet instrument s'est aussi beaucoup développé.

Plus que toute autre, les deux erreurs auxquelles l'on remédie de cette façon si simple, — c'est-à-dire la présence d'eau résiduelle et la perte de traces de précipités, — ont, sans doute, rendu bien des recherches antérieures dénuées de toute valeur.

Nous décrirons brièvement, comme exemple des méthodes employées, des travaux tout récents, dont le but était de déterminer simultanément les poids atomiques du lithium, de l'argent et du chlore par rapport à celui de l'oxygène (12). On s'adressa à une méthode nouvelle, à savoir : la détermination des relations quantitatives du chlorure de lithium à l'argent, d'une part, et à l'oxygène de la quantité correspondante de perchlorate, d'autre part. Il est évident qu'en divisant l'un de ces rapports par l'autre, on obtient le rapport de l'argent à quatre atomes d'oxygène suivant l'expression algébrique :

$$\frac{Ag}{LiCl} : \frac{LiCl}{LiClO^4 - LiCl} = \frac{Ag}{O^4}$$

Le problème revient donc à déterminer la quantité exacte d'argent nécessaire pour précipiter un poids connu de chlorure de lithium d'une part, et d'autre part, combien d'oxygène doit être ajouté à un poids connu de chlorure de lithium pour le convertir entièrement en perchlorate. L'exactitude de la solution de ces problèmes quantitatifs dépend des points essentiels suivants :

1° Le chlorure de lithium qui doit servir de point de départ doit être parfaitement pur, c'est-à-dire qu'il ne doit contenir, non seulement aucune impureté, métallique ou non, mais aucune trace d'eau ni de gaz dissous.

2° Il importe, ensuite, pour déterminer la quantité d'argent équivalente à ce chlorure de lithium, de précipiter le chlore d'une quantité connue de chlorure de lithium avec un soin tel qu'il soit possible de déterminer très exactement la fin de la réaction et d'être sûr que le précipité n'entraîne aucune trace de l'un ou l'autre des corps réagissants.

3° Enfin, il faut convertir en perchlorate un nouvel échantillon de ce même chlorure de lithium parfaitement pur, et cela de façon à éviter la moindre perte, et à obtenir du perchlorate de lithium parfaitement pur, non contaminé par des solides provenant des vases dont on s'est servi pour effectuer la réaction et ne contenant ni humidité, ni gaz dissous.

Toutes ces conditions peuvent être réalisées dans des limites très raisonnables d'exactitude. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on a choisi le perchlorate de lithium, qui possède précisément les propriétés requises et qu'aucun autre perchlorate ne paraît partager.

Pratiquement, on procédait de la façon suivante : le chlorure de lithium était fondu dans un « appareil à flacon » en quartz fondu. Puis on faisait passer, au rouge vif, sur la masse en fusion, du gaz acide chlorhydrique afin de convertir de nouveau en chlorure l'hy-

droxyde qui aurait pu se former au début de la déshydratation. L'on remplaçait ensuite le courant gazeux par de l'azote pur, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune trace d'acide dans les gaz que l'on recueillait à l'extrémité du tube et l'on refroidissait alors le chlorure de lithium pur, limpide et incolore, pour le peser à l'abri complet de l'humidité. On détermina les quantités d'argent et de chlorure d'argent exactement équivalentes à un poids donné de chlorure de lithium par les méthodes si souvent décrites et que l'on avait à peine modifiées. D'après les résultats obtenus, le poids atomique du lithium fut de 6,939, plus de 1 0/0 au-dessous de la valeur due à Stas, dont les recherches relatives à cet élément paraissent avoir été moins heureuses que pour les autres.

De nouveau, l'on traita dans des flacons de quartz fondu des portions analogues de l'échantillon de chlorure de lithium parfaitement pur avec un léger excès d'acide perchlorique. L'acide chlorhydrique qui en résultait était chassé par l'air, en même temps que l'humidité, et après une fusion prolongée du perchlorate de lithium à 300°, dans l'air sec, on le refroidissait et on le pesait. On pourra trouver les résultats numériques obtenus dans le mémoire complet, il suffit de dire ici que chaque gramme de chlorure de lithium correspondant, d'après les expériences, à $2^{gr},54555$ d'argent et à $1^{g},50968$ d'oxygène, le poids atomique de l'argent est $\frac{2,54555}{1,50968} \times 64,000 = 107,871$ (12).

Passons maintenant à la seconde des méthodes générales employées pour déterminer les poids atomiques, à savoir : celle qui se repose sur la loi d'Avogadro et qui ne peut s'appliquer qu'aux gaz.

La théorie nous enseigne que les poids de volumes égaux de différents gaz, dans des conditions identiques, sont proportionnels à leurs poids moléculaires. Si l'on connaît, dans chaque cas, le nombre des atomes contenus dans une molécule, il est facile de déterminer les poids atomiques relatifs. Par exemple, si un volume donné d'hydrogène pèse $1^{gr},008$, et si le même volume d'oxygène, dans les mêmes conditions, pèse exactement 16,000 grammes, nous pouvons conclure, d'après la loi d'Avogadro, que la molécule d'oxygène pèse 15,872 fois plus que la molécule d'hydrogène. Si chaque molécule d'oxygène et chaque molécule d'hydrogène est composée de deux atomes, les poids atomiques doivent être également dans le rapport de 16,000 à 1,008. Théoriquement, c'est là une méthode élégante. Cependant, même après avoir admis l'exactitude de la loi d'Avogadro, l'on se heurte à deux difficultés principales. En premier lieu, il n'est pas facile de mesurer très exactement les poids de substances aussi volumineuses que les gaz. Le ballon qui renferme le gaz pèse beaucoup plus que le gaz lui-même et il est particulièrement sensible aux variations de densité de l'air. Il est difficile de fixer et de reproduire exactement la température et la pressiou de manière à pouvoir comparer les gaz dans des conditions exactement identiques. Il est en outre parfois difficile de s'assurer de la pureté parfaite du gaz que l'on doit peser. On peut, cependant, s'affranchir de ces difficultés dans une large mesure.

Une difficulté d'ordre plus fondamental réside dans le fait que, dans les limites de l'erreur expérimentale, la loi d'Advogadro n'est exacte pour les gaz réels que lorsqu'ils sont très détendus et n'ont, par conséquent, qu'un poids négligeable sous un volume raisonnable. La loi d'Advogadro ne s'applique exactement qu'aux gaz parfaits, et tous les gaz réels sont imparfaits. Nous connaissons aujourd'hui les causes des écarts présentés par les gaz réels beaucoup mieux qu'autrefois, et d'après la façon dont se comporte un gaz sous plusieurs pressions différentes dans des conditions possibles pour les mesures, nous pouvons, avec quelque chance de succès, extrapoler à la condition de dilution infinie. Van der Waals, D. Berthelot, Ph. A. Guye et Van Laar ont, entre autres, beaucoup contribué à la solution de ce problème (13). C'est surtout dans la comparaison de gaz analogues, tels que l'oxygène et l'azote, que l'on peut supposer que l'extrapolation, si elle est erronée, comporte dans chaque cas sensiblement la même erreur, laquelle se trouve ainsi à peu près éliminée. Toute extrapolation, cependant, est incertaine; et il y a encore quelque doute au sujet de l'extrapolation de la densité d'un gaz à la dilution infinie, d'après l'une quelconque des méthodes admises pour atteindre ce résultat. Par conséquent, cette méthode est surtout utile pour confirmer des résultats obtenus par ailleurs, mais on ne saurait actuellement la considérer comme aussi exacte que la méthode classique d'analyse quantitative.

Il est certainement heureux que les résultats obtenus par ces deux méthodes si différentes se confirment autant que l'on pouvait raisonnablement le souhaiter. Cette mutuelle confirmation augmente la confiance que nous avons dans chacune des méthodes.

La troisième méthode que l'on emploie pour déterminer les poids atomiques est aussi purement physique; elle est basée, comme nous l'avons déjà dit, sur les différences de l'inertie des atomes de poids différents. Cette méthode permet donc de mesurer la masse plutôt que le poids. Mais puisque la masse et le poids s'accompagnent toujours, semble-t-il; la mesure de l'un équivaut, pratiquement, à la mesure de l'autre. Néanmoins ces deux propriétés de la matière sont en elles-mêmes très différentes de nature; et, à moins d'accepter la logique et les conclusions d'Einstein et de ses disciples, on trouverait difficilement une raison permettant d'expliquer ce parallélisme étroit, que nous devons simplement accepter comme un fait.

Nous allons brièvement décrire la méthode perfectionnée d'Aston (6) qui utilise les différences d'inertie des atomes individuels. Les molécules et les atomes libres d'un gaz très raréfié s'électrisent positivement à l'anode d'un tube à décharges électriques. Ces atomes et molécules positivement chargés passent à travers un dispositif de fentes fines de manière à former un faisceau étroit de particules électrisées animées d'un mouvement rapide. Le faisceau est alors dévié en traversant le champ électrique créé entre deux plateaux fortement chargés positivement et négativement : la déviation étant d'autant plus grande que la vitesse et le poids des particules en question sont plus faibles. Ce faisceau en

éventail de particules rapides est ensuite concentré, à l'aide d'un champ magnétique, qui, très ingénieusement, élimine les différences de vitesses, et fait tomber sur un même point toutes les particules de même masse. Les faisceaux concentrés de particules en mouvement sont recueillis sur une plaque photographique convenablement placée, laquelle est impressionnée à chaque foyer de particules comme elle le serait par la lumière. Un mélange donné de particules produit ainsi un certain nombre de points ou de lignes sur la plaque photographique, et la masse correspondant à chacune de ces lignes peut être mesurée sur une échelle de lignes produites d'une façon identique par des substances de poids atomiques ou moléculaires connus. Cette méthode est donc une méthode de comparaison des masses, dans laquelle des masses atomiques inconnues sont comparées à des masses connues, ces dernières étant déterminées par leurs poids atomiques chimiques. L'exactitude de cette méthode dépend, en dernière analyse, comme pour la seconde méthode, de la méthode d'analyse quantitative, qui permet de fixer les poids relatifs des substances employées comme étalons. Comme nous le verrons dans la suite, cette troisième méthode, si différente des autres, a conduit à des résultats très remarquables. Interprétés convenablement, ces résultats confirment, dans tous les cas, notre tableau des poids atomiqes des substances élémentaires telles qu'elles existent à la surface de la terre.

Il importe d'établir la corrélation qui existe entre ces trois méthodes, puisque aucune d'entre elles ne suffit pour résoudre complètement le problème posé. La première méthode, qui dépend de l'analyse quantitative, nous fournit la base la meilleure sur laquelle puisse se fonder la détermination des *poids équivalents de combinaison* de tous les éléments, excepté ceux qui, tel l'argon, se refusent à entrer en combinaison chimique. Mais elle ne nous permet pas de distinguer entre les différents multiples et sous-multiples possibles des proportions de combinaison ceux qu'il conviendrait de choisir pour représenter les poids atomiques.

La deuxième méthode, qui dépend de la densité des gaz, fixe les poids *moléculaires* et nous procure, par conséquent, le critérium qui nous manquait dans la méthode analytique. Elle permet même, dans les cas où un élément gazeux forme plusieurs composés vaporisables, de choisir un poids atomique sans avoir à recourir à la première méthode. Cette méthode ne s'applique cependant qu'aux substances que l'on peut vaporiser à des températures modérées.

La troisième méthode, celle du spectrographe de masse, ne s'applique qu'aux gaz et aux substances vaporisables (*). Son grand avantage réside dans le fait déjà énoncé qu'elle peut classer en groupes différents des atomes qui ne diffèrent que par leur masse. L'étalon de référence, pour toutes ces méthodes, dépend comme nous l'avons déjà dit, des résultats de l'analyse quantitative.

(*) De nouveaux perfectionnements apportés à sa méthode, depuis la publication du présent article, ont permis à M. Aston, par l'emploi des « rayons anodiques », d'étendre ses déterminations des masses atomiques aux éléments très difficilement vaporisables. (*Note du traducteur.*)

Il serait trop long d'étudier à fond, ici, la corrélation de ces trois méthodes qui se trouve remarquablement justifiée par le fait que les formules dont elle est le principe correspondent merveilleusement à la façon dont se comporte réellement la matière et cet autre fait que le système périodique des éléments dont elle est également la base se trouve confirmé dans ses parties essentielles par les découvertes les plus récentes sur les numéros atomiques et les isotopes (14).

Après ce rapide exposé des trois méthodes employées pour déterminer les poids atomiques, je dirai un mot de quelques-uns des problèmes relatifs à ces quantités si importantes et d'une signification si considérable au point de vue de la pensée chimique actuelle.

Ce sont :

1° La question de l'uniformité ou constance des poids atomiques des éléments terrestres.

2° L'exactitude de la loi de Faraday.

3° La preuve, tirée des poids atomiques, que les éléments sont ou ne sont pas tous des agrégats d'hydrogène.

4° Les différents poids atomiques du plomb et la découverte des isotopes.

5° Les relations des poids atomiques avec les facteurs et les produits de la désintégration atomique.

6° Les relations qui existent entre ces phénomènes et la théorie cosmique et d'autres considérations générales.

La constance des poids atomiques.

La question de l'uniformité ou de la constance du poids atomique d'un élément quelconque est très importante. Il est évident que si les poids atomiques sont variables, la méthode à appliquer est plus compliquée que s'ils étaient constants, mais elle demeure tout aussi importante.

D'après les recherches de Stas, on peut affirmer, avec une certaine exactitude que le poids atomique d'un élément quelconque est essentiellement le même dans ses différentes combinaisons. Stas obtint, en effet, pour l'argent (15) dans divers composés (par rapport à l'oxygène), des valeurs comprises entre 107,921 et 107,943. On notera en passant que cette différence correspond sensiblement à l'étendue de l'erreur expérimentale de son travail quantitatif, tandis que la différence entre sa valeur moyenne 107,93 et celle actuellement acceptée (107,880) est une mesure de la quantité d'impureté contenue dans l'argent qu'il employait.

En général, dans la mesure où les expériences de Stas peuvent le prouver, les poids atomiques d'un échantillon de matière donné peuvent être considérés comme constants pour des composés différents. On a, depuis, vérifié cette conclusion avec une plus grande exactitude. C'est, en effet, sur elle que repose la méthode de calcul des poids atomiques et puisque les résultats qu'elle permet d'obtenir sont constants dans les limites d'erreur expérimentale, nous

pouvons en conclure que l'hypothèse se trouve vérifiée. Le changement de masse dû à la perte d'un électron ou deux (si toutefois les électrons ont un poids) est trop faible pour que l'on puisse s'en apercevoir, et il est évident que le simple passage d'un électron d'un atome dans un autre n'influence aucunement le poids. Landolt a démontré, il y a dix-sept ans (16), que pendant la réaction chimique le poids total des substances réagissantes, si l'on admettait qu'il change, ne varie pas de plus d'un millionnième.

La preuve apportée par tous ces résultats expérimentaux ne suffisait pas à établir que tous les échantillons d'argent possèdent le même poids atomique. La question de l'uniformité d'échantillons différents restait ouverte, puisque Stas, autant qu'on puisse le savoir, employait de l'argent provenant d'une seule source.

L'idée que des spécimens différents puissent avoir des poids atomiques différents est loin d'être nouvelle. Il y a longtemps que Cooke envisageait sérieusement cette question à propos des composés cristallisés du zinc et de l'arsenic; Schützenberger pensait avoir décelé une variation dans le poids atomique de l'oxygène, et Butlerow a cité des cas analogues. Crookes a repris cette même idée en l'appliquant à l'yttrium (17). Cependant, on s'est aperçu, depuis, que ces variations étaient dues soit à une erreur expérimentale, soit au phénomène de solution solide qui fournissait des résultats variables dans des conditions différentes. Apparemment, aucun, parmi les premiers investigateurs, n'a cherché à savoir si des échantillons d'un élément donné prélevés en des points différents de la terre auraient le même poids atomique. En 1886, au début même de mes propres recherches sur ce sujet, cette question reçut quelque attention. On compara du cuivre provenant du lac Supérieur avec du cuivre de l'Erzgebirge et on leur trouva des poids atomiques identiques. Plus tard, les poids atomiques de l'argent, du baryum, du sodium et d'autres éléments furent comparés en partant d'un point de vue géographique et, dans les limites de l'erreur expérimentale, l'on trouva des valeurs identiques (18). Il apparut donc que le poids atomique de chacun de ces nombreux éléments était constant quelle qu'en soit la provenance. Plus tard, je suggérai à Baxter de comparer le poids atomique du fer météorique et, ensuite, celui du nickel météorique avec les poids atomiques des mêmes métaux d'origine terrestre (19). Ici encore, les résultats obtenus furent identiques. Cette uniformité des poids atomiques existe donc au-delà de la surface de la terre et elle s'étend peut-être à tout le système solaire et même à tout le système cosmique; car nous ignorons l'origine de la chute de météorites de Sonora (Mexique), d'où provenait l'échantillon étudié; nous savons seulement qu'elles ne provenaient pas du voisinage immédiat de la terre.

En définitive, toutes ces recherches prouvent que les poids atomiques sont extraordinairement constants et représentent, par conséquent, des phénomènes de grande importance. Le sujet en était là, lorsqu'en 1913, l'on examina, à Harvard et ailleurs, une espèce de plomb qui, vraisemblablement, s'était formée dans des minéraux d'uranium à une époque plus récente que la solidification de la terre et dont le poids atomique était inférieur à celui du

plomb ordinaire (20). Baxter (21), qui avait déjà étudié le poids atomique d'un ou deux spécimens de plomb ordinaire, étendit volontiers ses recherches à des échantillons de toutes les parties du monde et il démontra que le plomb *ordinaire* ne fait point exception à la règle d'uniformité. Cette nouvelle espèce de *plomb d'uranium* constituait donc la seule et unique exception connue. On ne le trouve que dans des minéraux d'uranium (parfois mélangé à du plomb ordinaire). Jusqu'ici, le plomb est le seul élément dont un spécimen rencontré sur la terre ait un poids atomique certainement différent de celui d'un autre spécimen du même élément. Irène Curie a publié une courte note relative à la possibilité d'un fait analogue concernant le chlore, mais à ma connaissance, cette recherche n'est pas terminée (22). Le cas du plomb, bien connu maintenant des chimistes, nous apparaît donc comme une exception unique. Nous étudierons quelques-unes de ses conséquences un peu plus loin, sous le titre « Isotopes ».

Cette constance remarquable des poids atomiques, bien établie avant le début de ce siècle, devait, semblait-il, simplifier leur investigation et promettre de recueillir, à la suite de soigneuses recherches, des résultats absolument incontestables. Puisqu'il en était ainsi, j'ai pensé qu'il valait bien la peine, pendant quelques années, de consacrer un temps important à l'étude de ces nombres fondamentaux. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats de ces recherches (18), généreusement subventionnées par la *Carnegie Institution, de Washington*, et par d'autres, ainsi que les résultats analogues obtenus par d'autres savants, notamment par G. P. Baxter.

Nous avons, G. P. Baxter et moi, établi ce tableau en 1923 pour notre propre usage et aussi pour le Sous-Comité des Poids Atomiques, nommé par l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée. Les nombres qui y figurent sont ceux adoptés par la Commission des Eléments chimiques pour 1925.

Comme il est d'usage, en publiant des données scientifiques, chaque valeur numérique comporte un nombre de chiffres tel que le dernier soit incertain; l'incertitude étant comprise entre une et cinq unités de la dernière décimale. Avec la notation décimale, une définition plus précise ne serait possible qu'accompagnée d'une déclaration spéciale pour chaque cas.

Précision de la loi de Faraday.

Les relations gravimétriques entre les poids atomiques telles qu'on les déduit des proportions de combinaison se trouvent étroitement liées à celles des poids des mêmes substances précipités de leurs solutions par une quantité donnée d'électricité. Dès que Faraday (23) eût découvert, en 1834, la loi fondamentale d'après laquelle les équivalents chimiques sont proportionnels aux équivalents électrochimiques et qu'il eût démontré qu'elle se trouvait approximativement vérifiée par l'expérience, lord Rayleigh et Mrs. Henry Sidgwick, de même que Kohlrausch et d'autres, ont pu, grâce à de minutieuses recherches et à un labeur opiniâtre,

TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES (1925).

	Symboles	Poids atomiques		Symboles	Poids atomiques
Aluminium	Al	26,97	Plomb (ordinaire)	Pb	207,20
Antimoine	Sb	121,77	Plomb (d'uranium)		206,06
Argon	A	39,91	Lithium	Li	6,940
Arsenic	As	74,96	Lutécium	Lu	175,0
Baryum	Ba	137,37	Magnésium	Mg	24,32
Bismuth	Bi	209,00	Manganèse	Mn	54,93
Bore	B	10,82	Mercure	Hg	200,61
Brôme	Br	79,916	Molybdène	Mo	96,0
Cadmium	Cd	112,41	Néodyme	Nd	144,27
Césium	Cs	132,81	Néon	Ne	20,2
Calcium	Ca	40,07	Nickel	Ni	58,69
Carbone	C	12,000	Azote	N	14,008
Cérium	Ce	140,25	Osmium	Os	190,8
Chlore	Cl	35,457	Oxygène	O	16,000
Chrome	Cr	52,01	Palladium	Pd	106,7
Cobalt	Co	58,94	Phosphore	P	31,027
Colombium / Niobium	Cb / Nb	93,1	Platine	Pt	195,23
Cuivre	Cu	63,57	Potassium	K	39,096
Dysprosium	Dy	162,52	Praséodyme	Pr	140,92
Erbium	Er	167,7	Radium	Ra	225,95
Europium	Eu	152,0	Radon (Niton)	Rn	222,0
Fluor	F	19,00	Rhodium	Rh	102,91
Gadolinium	Gd	157,26	Rubidium	Rb	85,44
Gallium	Ga	69,72	Ruthénium	Ru	101,7
Germanium	Ge	72,60	Samarium	Sa	150,43
Glucinium / Beryllium	Gl / Be	9,02	Scandium	Sc	45,10
Or	Au	197,2	Sélénium	Se	79,2
Hélium	He	4,00	Silicium	Si	28,06
Holmium	Ho	163,4	Argent	Ag	107,880
Hydrogène	H	1,008	Sodium	Na	22,997
Indium	In	114,8	Strontium	Sr	87,63
Iode	I	126,932	Soufre	S	32,064
Iridium	Ir	193,1	Tantale	Ta	181,5
Fer	Fe	55,84	Tellure	Te	127,5
Krypton	Kr	82,9	Terbium	Tb	159,2
Lanthane	La	138,90	Thallium	Tl	204,39

TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES (*Suite.*)

	Symboles	Poids atomiques		Symboles	Poids atomiques
Thorium	Th	232,15	Xénon	Xe	130,2
Thulium	Tm	169,4	Ytterbium.....	Yb	173,6
Étain..........	Sn	118,70	Yttrium	Y	88,9
Titane.........	Ti	48,1	Zinc...........	Zn	65,38
Tungstène	W	184,0	Zirconium.....	Zr	91,0
Uranium	U	238,17	Nombre atomique 72 (*)....	(?)	178,6
Vanadium.....	V	50,96			

Afin d'éviter toute confusion, nous inscrivons pour l'argent le poids atomique qui lui est généralement attribué, soit 107,880.

Si, au lieu de 107,880, l'on choisit 107,872 (valeur sans doute la plus exacte) le poids atomique de la plupart des éléments se trouvera diminué de 0,0074 pour cent; et le poids atomique de l'azote se trouverait probablement réduit à 14,003. Les poids atomiques mesurés directement par rapport à l'oxygène, seuls, ne changeraient naturellement pas.

---

réduire les limites d'erreur possible (24). A l'époque où se poursuivaient les recherches relatives au poids atomique du cuivre, il sembla, cependant, que la valeur de l'équivalent électro-chimique du cuivre alors généralement acceptée était nettement inférieure à la nouvelle et indubitable valeur de l'équivalent chimique de cet élément. La question méritait donc la peine d'être reprise; je consacrai alors un temps considérable, aidé par deux assistants fort habiles, à chercher quelle pouvait bien être la raison de cette différence. Nous vîmes qu'il ne fallait pas mettre en cause l'exactitude de la loi de Faraday, mais que la différence en question provenait d'une réaction secondaire, une certaine quantité du cuivre déposé se dissolvant pendant le phénomène du dépôt électrolytique. Le choix de conditions convenables permit de remédier à ce phénomène gênant et l'on put ainsi prouver que la loi de Faraday était exacte dans les limites d'erreur des expériences les plus précises et les plus soigneusement exécutées. En outre, l'on trouva pour l'argent exactement le même équivalent électrochimique, qu'il se déposât d'une solution de nitrate d'argent dans un mélange de

* Pour l'élément n° 72, G. Urbain a proposé le nom de *Celtium*, et Hevesy et Coster, celui de *Hafnium*. Ces derniers investigateurs (vérifiant une prévision de Bohr) ont trouvé que cet élément est associé au *Zirconium* et ils en ont préparé les sels (52) (poids atomique : 178,6, Honigschmid, 1924, T. W. R. (1925).

nitrates de potassium et de sodium en fusion, à 250°, ou de solutions aqueuses à la température ordinaire (25). L'on ne saurait donc plus douter que la loi de Faraday soit l'une des plus précises des lois de la Nature. Cette conclusion renforce l'idée que nous nous faisons de l'importance et de la signification des poids atomiques.

Les équivalents électrochimiques nous ont rendu encore un autre service. Millikan (26) ayant déterminé très exactement la valeur de l'unité de charge électrique (l'électron), nous pouvons, à l'aide de la quantité électrochimique associée au poids atomique exprimé en grammes, calculer le nombre d'atomes contenus dans ce poids et, par conséquent, le poids réel d'un simple atome. On trouve, par exemple, que le nombre des atomes contenus dans 63gr,57 de cuivre, ou dans 16,00 grammes d'oxygène, ou dans 107gr,88 d'argent dépasse dans chaque cas six cents sextillions ($0,6062 \times 10^{24}$).

Les éléments sont-ils tous des condensations de l'hydrogène?

Dans la recherche des lois fondamentales qui gouvernent les phénomènes de la Nature, le savant s'efforce toujours de simplifier le plus possible ses hypothèses. En général, cette méthode est judicieuse quoique, parfois, les simplifications soient exagérées. Au sujet des quantités définies que nous étudions, une simplification s'imposa pour ainsi dire dès le début de l'étude. C'est seulement douze ans après que John Dalton (1), en 1803, eût proposé la notion de poids atomique, que Prout (2) suggéra que tous les éléments pouvaient bien n'être que de simples multiples de l'hydrogène. D'après cette hypothèse, l'oxygène, par exemple, serait simplement une condensation de dix atomes d'hydrogène unis par une affinité suprachimique, que les actions ordinaires ne sauraient détruire, puisque, en effet, Prout supposait que le poids atomique de l'oxygène était dix fois celui de l'hydrogène. Il est vrai que cette idée de Prout s'explique, en partie, par le fait qu'on avait alors l'habitude de négliger les décimales dans les poids atomiques; l'on considérait donc ces valeurs comme des nombres entiers, tandis qu'en réalité elles sont incommensurables. C'est là un exemple curieux d'une généralisation intéressante basée sur des données inexactes.

L'hypothèse de Prout devait poursuivre une carrière assez tourmentée. Stas pensa l'avoir complètement anéantie quand il obtint, pour le potassium, la valeur 39,14, et pour le chlore, 35,45, à un millième près (15). Il parut alors certain que s'il existait un élément unique et primordial, sa masse ne devait pas dépasser un dixième voire même un vingtième, de la grandeur gravimétrique de l'hydrogène. Au fur et à mesure qu'augmentait la précision de leur détermination, l'incommensurabilité des poids atomiques devenait plus évidente. Des nombres comme 107,88, 39,096, 63,57, 65,38, 79,916, pour ne citer que les déterminations modernes les plus exactes de certains poids atomiques bien connus, défiaient la découverte de toute relation de proportionnalité. Quelques savants, néanmoins, n'avaient pu se détacher de l'idée de Prout et ils manifestaient même parfois une méfiance injustifiée à l'égard de valeurs soigneu-

sement déterminées. Ceux-là même qui avaient la sagesse d'étayer leur foi sur des faits bien établis se sentaieut soutenus dans leur fidélité persévérante à l'hypothèse de Prout par le fait que quelques-uns au moins des poids atomiques (en trop grand nombre pour qu'il y ait là seulement un effet du hasard) tendaient de façon frappante à s'approcher de nombres entiers. Cette idée a été suggérée par Mallet il y a déjà longtemps, et mise en évidence avec conviction par R. J. Strutt (27), aujourd'hui lord Rayleigh. Les valeurs suivantes, notamment (pour ne citer que les plus récentes) : carbone, 12,000; azote, 14,008; oxygène, 16,000; fluor, 19,00; phosphore, 31,027; soufre, 32,06 et arsenic, 74,96, en dehors d'un grand nombre d'autres, s'approchent très étroitement de la commensurabilité avec la seizième partie de l'atome d'oxygène, fraction très voisine du poids atomique de l'hydrogène. La plupart des éléments s'écartent cependant des valeurs entières. On se trouvait en présence d'une règle intéressante qui ne s'appliquait qu'à un petit nombre de cas et qu'on ne pouvait cependant pas abandonner parce que le nombre des cas favorables était supérieur à celui indiqué par le calcul des probabilités. Nous reviendrons sur la solution de ce problème et nous verrons que l'hypothèse de Prout peut être acceptée comme base d'une théorie raisonnable quoique non entièrement démontrée.

L'hypothèse de Prout marqua le début d'une longue série de tentatives faites en vue d'établir des relations entre les poids atomiques. Il faut citer les noms de Döbereiner, Lennsen, Cooke et Gladstone parmi ceux des chimistes qui ont contribué au développement de cette théorie. Ainsi qu'on le sait, ces efforts portèrent, au début, sur plusieurs groupes ou familles d'éléments analogues tels que le chlore, le brome et l'iode. Plus tard, on essaya de rattacher ces groupes l'un à l'autre, mais il fallut attendre que les critères rationnels du choix des poids atomiques fussent confirmés par Cannizzaro, en 1858, pour que la relation entre les poids atomiques et les propriétés de la matière pût être discernée clairement par de Chancourtois, Newlands, Mendeléieff et Lothar Meyer, vers 1860 (28).

La brillante découverte de la classification périodique des éléments apporta une base à l'étude de la chimie minérale, elle fut et devait rester d'un secours inestimable pour le développement de cette partie de la chimie. Nous manquons de place, ici, pour exposer complètement cet aspect si intéressant de la question des poids atomiques, cependant nous ne pouvons nous abstenir de signaler le travail ingénieux de Rydberg (28). Nous envisagerons maintenant des progrès plus récents du sujet.

LA DÉCOUVERTE DES ISOTOPES.

Au cours de ces trente dernières années, les découvertes merveilleuses de Becquerel, Marie et Pierre Curie, Rutherford, Soddy, Ramsay, Boltwood et d'autres encore sont venues renforcer d'une façon jusqu'ici inespérée l'hypothèse centenaire de Prout, montrant en même temps que les alchimistes « faisaient mieux qu'ils ne savaient ». L'histoire en est bien connue. Becquerel, cherchant à

découvrir si l'uranium pouvait transformer la lumière du soleil en rayons X, s'aperçut, à son grand étonnement, que cet élément émet continuellement des rayons étranges, de plusieurs sortes, et cela sans le secours de la lumière solaire. Mme Curie chercha s'il n'existait pas d'autres substances possédant une radioactivité analogue, et c'est ainsi qu'elle découvrit, seule au début, puis ensuite avec l'aide de son mari, ce nouvel et extraordinaire élément qu'est le radium.

Les travaux de Rutherford, Soddy et Ramsay et d'antres encore (29) établirent de façon indiscutable que le radium se désintègre spontanément, suivant une vitesse bien déterminée, qu'aucun moyen artificiel ne peut ni accélérer ni retarder, et en produisant de l'hélium, en même temps qu'une émanation, elle-même radio-active. On croit que cette émanation que Ramsay appelait « niton » et à laquelle on a donné récemment le nom de « radon » représente le terme le plus élevé de la série de l'argon, son poids atomique étant de 222 environ. Comme d'autres éléments voisins dans le tableau périodique, elle est extrêmement instable, et se détruit en passant par toute une série de stades successifs. Nous avons les plus sérieux motifs pour admettre que le plomb (30) et l'hélium sont des produits ultimes de cette désintégration. D'ailleurs, puisqu'on rencontre habituellement le radium, dans les minéraux, en quantité sensiblement proportionnelle à leur teneur en uranium, on admet que le radium lui-même est un produit de désintégration de l'uranium ; la radioactivité de l'uranium et celle de ses descendants étant dues aux diverses désintégrations (certaines extrêmement lentes) qui caractérisent ces substances. L'hélium qui en résulte reste évidemment emprisonné dans le minéral. C'est ainsi que se trouva expliquée la présence anormale d'un gaz inerte dans les minéraux d'uranium, gaz découvert par Hillebrand en 1890 et identifié avec l'hélium par Ramsay (et aussi par Cième), en 1895 (31).

Au point de vue de notre sujet, la désintégration atomique est, par de nombreux côtés, du plus haut intérêt. Si l'uranium se désintègre en passant par une série de termes successifs pour se transformer uniquement en hélium et en plomb, le radium étant un élément intermédiaire, il est évident que les poids atomiques de ces quatre éléments uranium, radium, plomb et hélium doivent présenter des relations d'additivité bien définies.

Selon une hypothèse extrêmement intéressante, qui a été vérifiée suivant de nombreuses manières, et qui s'est développée progressivement par l'adjonction de contributions ingénieuses dues à Russell, Fleck, Soddy et Fajans (29), une relation additive aussi simple prouve que le plomb formé de cette façon doit avoir le poids atomique 206 au lieu de 207,2, poids atomique du plomb ordinaire. Comme me le fit remarquer Sir William Ramsay, en 1912, la question des poids atomiques de ces divers éléments devenait donc, pour la théorie de la radioactivité dans son ensemble, une preuve cruciale. Seule, la détermination exacte du poids atomique du plomb d'uranium pouvait conduire à des résultats décisifs dans un sens ou dans l'autre. Si l'on obtenait pour ce plomb le poids atomique 206, la théorie nouvelle recevait un appui considérable.

La question était donc de la plus grande importance relativement à la constitution des éléments, car toute lumière jetée sur la nature de ces quatre éléments pouvait nous éclairer de façon inespérée sur la nature des éléments en général.

En vue d'établir ces conclusions, Fajans envoya l'un de ses assistants, Max Lembert, au Laboratoire Wolcott Gibbs, afin de déterminer le poids atomique d'un échantillon de plomb radioactif extrait du minerai des mines d'uranium de Joachimsthal, en Bohême. De minutieuses recherches (20) prouvèrent que le poids atomique de ce plomb, quoique un peu supérieur à 206, était cependant très suffisamment inférieur à 207,2 pour appuyer qualitativement la théorie de désintégration atomique de Soddy et Fajans (29). C'était la première fois que l'on trouvait une différence réelle entre les poids atomiques d'échantillons différents d'un même élément. Ces deux espèces de plomb étaient à tous points de vue pratiquement identiques, sauf dans leurs poids. Soddy désigna du nom d'*isotopes* ces spécimens d'une substance élémentaire, en apparence identiques, sauf dans leurs relations gravimétriques. Presque en même temps, et tout à fait indépendamment, Maurice Curie (32), à Paris, et Otto Hönigschmid (33), à Vienne, obtenaient des résultats analogues, toujours à l'appui de ces mêmes conclusions. Le métal sur lequel portèrent d'abord toutes ces recherches n'était pas du plomb d'uranium pur, il se trouvait, en effet, mélangé avec du plomb ordinaire dans le minerai brut. Il n'était donc pas surprenant que les résultats obtenus soient légèrement supérieurs à 206. Il devenait ainsi extrêmement important pour cette théorie d'obtenir du plomb provenant de cristaux parfaitement purs de deux minéraux d'uranium : la bröggerite et la clévéïte, afin d'éviter tout mélange de plomb ordinaire provenant d'une autre source.

Mlle Ellen Gleditsch, d'Oslo, me procura très aimablement un petit échantillon de plomb d'uranium pur, obtenu grâce à un choix très minutieux de cristaux purs du minéral d'uranium; ceux-ci furent analysés au Laboratoire Wolcott Gibbs. A peu près en même temps, Otto Hönigschmid (35), recevait de Norvège et d'Afrique des échantillons analogues. Les deux résultats obtenus pour le poids atomique furent respectivement 206.08 et 206,05; ce qui prouve, sans l'ombre d'un doute, que le poids atomique du plomb d'uranium pur est très voisin de 206, comme l'exige la théorie.

Le poids atomique de l'uranium, point de départ de la théorie de désintégration, prit de ce fait une très grande importance. Ce poids atomique avait toujours attiré l'attention, étant donné que l'uranium est le plus lourd de tous les éléments. Avant même la naissance de la radioactivité, je l'avais déjà étudié et j'avais pu montrer, lorsque cette science n'en était qu'à ses débuts, que la valeur attribuée à ce poids atomique, soit 240, était beaucoup trop élevée (36). On ne pouvait plus douter que sa valeur exacte devait au moins descendre à 238,5. Vingt années plus tard, par la méthode élaborée au cours des recherches qui fournirent ce dernier résultat, et profitant des progrès accomplis depuis lors, Hönigschmid, en se servant de l'appareil en quartz fondu, que l'on pouvait alors se

procurer, trouva la valeur 238,18, que l'on considère aujourd'hui comme la plus probable pour ce poids atomique (37). Après un séjour fait à Cambridge (U. S. A.), dans le but de s'initier à la technique nécessaire, il détermina aussi le poids atomique du radium, qu'il trouva égal à 225,96. En outre, le poids atomique de l'hélium, d'après la méthode des densités gazeuses, ayant été trouvé très voisin de 4,00, on possédait toutes les données nécessaires pour effectuer la simple addition dont le résultat devait décider du sort de la théorie de la radioactivité.

On admet que l'uranium produit un atome de radium et trois atomes d'hélium, pendant les premières phases de sa désintégration. Par conséquent, la différence entre les poids atomiques de ces deux métaux devrait être de 12,0. En fait, elle est de 12,18. Autrement dit, si le poids atomique du radium est de 226 celui de l'uranium devrait être de 238; et si le poids atomique de l'uranium est vraiment égal à 238,2, celui du radium devrait être de 226,2. La différence n'est pas grande, mais elle surpasse probablement l'erreur expérimentale.

Passons maintenant aux derniers stades de la désintégration. Après cinq émissions d'hélium, le radium, croit-on, se transforme finalement en plomb. Ce qui signifie qu'une différence de 20,0 doit exister entre les poids atomiques, si toutefois le poids atomique de l'hélium est égal à 4,0. Par conséquent, si le poids atomique du radium est de 225,96, celui du plomb issu de sa désintégration doit être de 205,96. La moyenne des valeurs obtenues pour le plomb, calculées à partir de l'uranium, d'une part, et du radium, d'autre part, est égale à 206,07. Or, nous l'avons déjà vu, le poids atomique du plomb d'uranium pur est 206,06. La différence est, en fait, vraiment minime.

Le thorium se désintègre, semble-t-il, d'une façon analogue, produisant une espèce de plomb de poids atomique 208, mais les recherches à ce sujet sont encore peu avancées. Il se peut que le plomb ordinaire soit un mélange de ces deux variétés de plomb, ou même qu'il en contienne encore une troisième variété. Dans l'ensemble, par conséquent, les différents poids atomiques concordent avec la théorie de la désintégration atomique et ils la justifient mieux qu'elle ne l'aurait jamais été sans leur secours.

La relation additive simple que nous venons d'étudier ne comporte, pour ainsi dire, que des nombres entiers; nous sommes donc amenés à considérer les écarts à partir de nombres entiers que manifestent d'autres poids atomiques comme ceux du chlore, du cuivre et du zinc, et d'un certain nombre d'autres éléments ordinaires. La découverte dont il vient d'être question et qui a montré qu'un élément donné peut se composer de deux isotopes de poids atomiques différents, mais dont toutes les autres propriétés sont essentiellement similaires, jeta une lumière éclatante sur l'anomalie jusqu'ici incompréhensible des nombres fractionnaires. Etant donnée la complexité isotopique du plomb, d'autres éléments ne pourraient-ils pas également présenter un même type de complexité? Ne pourrait-on pas, par exemple, expliquer le poids atomique du chlore 35,46 en supposant que le chlore est un mélange,

pour une partie, d'atomes ayant un poids égal à 37 et pour trois parties, d'atomes dont le poids serait de 35? Nous ne possédons aucun moyen chimique ou physique pour séparer complètement ces espèces d'atomes de chlore dont les propriétés sont essentiellement identiques. Ils restent donc réunis en proportion constante, en supposant toutefois qu'ils aient d'abord été intimement mélangés.

En 1912, J. J. Thomson avait déjà suggéré une telle hypothèse (5), avant même qu'on eût effectivement découvert les isotopes du plomb, au sujet d'un gaz rare, le néon. D'après sa méthode, basée sur la déviation électrique des rayons positifs dans une atmosphère de néon, Thomson avait conclu que ce gaz se composait de deux espèces différentes d'atomes, dont quelques-uns auraient un poids atomique égal à 22 et tous les autres un poids égal à 20.

Le poids atomique du mélange était de 20,2, déjà établi par la méthode de la densité des gaz. La méthode de Thomson n'était pas très perfectionnée, et les lignes courbes sur lesquelles il basait ses conclusions étaient assez peu convaincantes. Plus tard, F. W. Aston perfectionna cette méthode, au Laboratoire Cavendish, et il élabora ainsi la méthode du « spectrographe à rayons positifs », ou « spectrographe de masse », que nous avons déjà décrite comme troisième méthode employée pour déterminer les poids atomiques (6). Par ce moyen, Aston a pu montrer qu'en fait beaucoup d'éléments doivent être des mélanges de deux isotopes ou davantage, le poids atomique de chaque isotope étant un nombre entier. Dempster (6) imagina, pour atteindre les mêmes résultats, une méthode quelque peu différente mais également intéressante et importante et ses conclusions sont sensiblement d'accord avec celles d'Aston. En vérité, il n'est pas toujours facile d'interpréter les clichés photographiques qui nous révèlent les résultats. Néanmoins, tous ceux qui ont soigneusement étudié la question ne peuvent manquer d'être d'accord avec les auteurs que nous venons de citer. Nous indiquons dans le tableau ci-contre les poids atomiques des isotopes publiés dans les communications les plus récentes d'Aston (43) (1925).

La première colonne du tableau contient les noms des éléments, la seconde, leurs symboles, comme dans le tableau des poids atomiques, mais nous les avons classés, ici, dans l'ordre de leurs numéros atomiques, inscrits dans la troisième colonne et dont nous n'avons pas encore parlé.

Le numéro atomique indique simplement le rang de chaque élément dans le système périodique, l'hydrogène, qui est le premier de la série, porte le numéro 1, l'hélium, qui est le second élément, a le numéro 2 et ainsi de suite. En général, l'ordre des numéros atomiques correspond à celui des poids atomiques, mais il y a quelques cas, que nous citerons plus tard, pour lesquels l'ordre est inversé. Ce fut sans doute Newlands, l'un des créateurs du système périodique des éléments qui proposa le premier d'attribuer un numéro d'ordre à chaque élément, comme il possédait déjà un poids atomique; cette idée est exprimée dès ses premiers mémoires (38). Pour fixer ce numéro, Newlands ne pouvait que se baser sur l'ordre des poids atomiques; un grand nombre d'élé-

TABLEAU DES ISOTOPES (1925).

Elément	Symbole	Numéro atomique	Poids atomique	Nombre minimum d'isotopes	Masses des isotopes (parties entières) par ordre d'intensité
Hydrogène....	H	1	1,008	1	1
Hélium........	He	2	4,00	1	4
Lithium.......	Li	3	6,94	2	7,6
Glucinium.....	Be	4	9,02	1	9
Bore..........	B	5	10,82	2	11, 10
Carbone.......	C	6	12,00	1	12
Azote.........	N	7	14,01	1	14
Oxygène.......	O	8	16,00	1	16
Fluor.........	F	9	19,00	1	19
Néon..........	Ne	10	20,20	2	20, 22
Sodium........	Na	11	23,00	1	23
Magnésium....	Mg	12	24,32	3	24, 25, 26
Aluminium....	Al	13	26,96	1	27
Silicium......	Si	14	28,06	3	28, 29, 30
Phosphore....	P	15	31,02	1	31
Soufre........	S	16	32,06	1	32
Chlore........	Cl	17	35,46	2	35, 37
Argon.........	A	18	39,88	2	40, 36
Potassium.....	K	19	39,10	2	39, 41
Calcium.......	Ca	20	40,07	2	40, 44
Scandium.....	Sc	21	45,10	1	45
Titane........	Ti	22	48,10	1	48
Vanadium.....	V	23	51,00	1	51
Chrome.......	Cr	24	52,00	1	52
Manganèse....	Mn	25	54,93	1	55
Fer...........	Fe	26	55,84	2	56, 54
Cobalt........	Co	27	58,97	1	59
Nickel........	Ni	28	58,68	2	58, 60
Cuivre........	Cu	29	63,57	2	63, 65
Zinc..........	Zn	30	65,38	4	64, 66, 68, 70
Gallium.......	Ga	31	69,72	2	69, 71
Germanium...	Ge	32	72,38	3	74, 72, 70
Arsenic.......	As	33	74,96	1	75
Sélénium......	Se	34	79,20	6	80, 78, 76, 82, 77, 74
Brome.........	Br	35	79,92	2	79, 81
Krypton.......	Kr	36	82,92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rubidium.....	Rb	37	85,44	2	85, 87
Strontium.....	Sr	38	87,63	2	88, 86
Yttrium.......	Y	39	88,90	1	89

TABLEAU DES ISOTOPES (*Suite.*)

Élément	Symbole	Numéro atomique	Poids atomique	Nombre minimum d'isotopes	Masse des isotopes (parties entières) par ordre d'intensité
Zirconium.....	Zr	40	(91)	3 (4)	90, 94, 92, (96)
Argent........	Ag	47	107,88	2	107, 109
Cadmium.....	Cd	48	112,41	6	114, 112, 110, 113, 111, 116
Indium.........	In	49	114,80	1	115
Etain..........	Sn	50	118,70	7 (8)	120, 118, 116, 124, 119, 117, 122, (121)
Antimoine.....	Sb	51	121,77	2	121, 123
Tellure........	Te	52	127,5	3	128, 130, 126
Iode...........	I	53	126,92	1	127
Xénon.........	X	54	130,20	7 (9)	129. 132, 131, 134, 136, 128, 130, (126), (124)
Césium........	Cs	55	132,81	1	133
Baryum.......	Ba	56	137,37	(1)	138, (136 ?)
Lanthane......	La	57	138,91	1	139
Cérium........	Ce	58	140,25	2	140, 142
Praséodyme...	Pr	59	140,92	1	141
Néodyme......	Nd	60	144,27	3 (4)	142, 144, 146, (145)
Mercure.......	Hg	80	200,60	6	202, 200, 199, 198, 201, 204
Bismuth.......	Bi	83	209,00	1	209

Les nombres entre parenthèses sont encore provisoires).

ments étant alors inconnus, ses numéros atomiques s'écartent sensiblement des nôtres, surtout ceux de la dernière partie du système; mais c'est à lui que revient l'idée d'une signification possible des numéros atomiques. En fait, jusqu'à la brillante découverte par laquelle Moseley (39) a montré que le spectre des rayons X des éléments met en évidence une progression régulière bien définie, on ne pouvait se baser que sur la position des poids atomiques dans le système périodique pour déterminer les numéros atomiques (qui, à l'époque de Newlands, semblaient assez arbitraires et provisoires). Mais la progression révélée par Moseley coïncide mieux avec les propriétés des éléments du tableau périodique que l'ordre des poids atomiques. Cette classification plus raisonnable et justifiée par les nouveaux numéros atomiques s'impose particulièrement pour le nickel et le cobalt, ainsi que pour le tellure et l'iode, et le potassium et l'argon. Dans chacun de ces cas, l'ordre des numéros atomiques de Moseley range ces éléments

d'une façon satisfaisante. N'oublions pas, cependant, que la découverte du système périodique fut entièrement le fruit de l'étude des poids atomiques et qu'il y a longtemps que l'on avait remarqué les anomalies ci-dessus sans pouvoir en rendre compte.

Il est superflu d'expliquer la quatrième colonne de ce tableau, on y trouve simplement les poids atomiques chimiques, qui figurent déjà dans le précédent tableau ; dans la cinquième colonne, au contraire, nous donnons une nouvelle série de nombres, à savoir le nombre minimum d'isotopes dans chaque cas. On verra que quinze éléments, apparemment, ne possèdent qu'une seule espèce d'atomes. Ce sont ceux pour lesquels on a constaté, depuis longtemps, que le poids atomique est un nombre entier.

Dans la sixième colonne, nous indiquons les poids atomiques, en nombres entiers, des différents isotopes, tels qu'ils sont fournis par le « spectrographe de masse ». Les valeurs obtenues sont exactes à un millième près. Pour les éléments qui n'ont qu'un isotope, l'unique valeur trouvée est évidemment identique, à l'erreur expérimentale près, au poids atomique ; quant aux éléments qui comptent plusieurs isotopes, le poids atomique chimique se place entre les valeurs extrêmes des différents isotopes, d'après leurs proportions dans le mélange. Quand il n'y a que deux isotopes, il est facile de déterminer les proportions du mélange d'après son poids atomique, c'est-à-dire le poids atomique chimique (colonne 4). Quelques exemples feront mieux saisir cette explication. Considérons le bore (B), le cinquième élément du tableau ; dans la cinquième colonne nous trouvons les nombres 11 et 10, ce qui signifie que le bore a deux isotopes, l'un (le plus abondant) a un poids atomique égal à 11,0 et l'autre (moins abondant) a pour poids atomique 10,00. Ils se trouvent mélangés dans une proportion telle que le poids atomique résultant est 10,82 (colonne 4). Nous voyons que le chlore (Cl) a deux isotopes, dont les poids atomiques sont 35 et 37 (colonne 6) et qui se mélangent dans les proportions indiquées par la valeur moyenne 35,46.

Comme nous l'avons déjà dit, aucune action naturelle ne peut, normalement, séparer des isotopes qui ont été mélangés. Ici, comme dans bien d'autres processus chimiques, l'homme peut obtenir artificiellement, quand il y applique sa pensée, des résultats que ne peuvent atteindre les agents naturels. Pour effectuer une séparation physique, il faut profiter de différences entre les propriétés chimiques ou physiques ; or, les isotopes d'un élément donné ne diffèrent l'un de l'autre que par leur poids ou leur masse. Les tentatives faites pour séparer les isotopes d'éléments qui en ont plusieurs ont déjà été couronnées d'un certain succès. Brönsted et Hevesy (40), les premiers, obtinrent, par distillation fractionnée sous une pression extrêmement basse, des échantillons de mercure ayant des poids spécifiques légèrement différents. Dans les cas de ce genre, la mesure de la densité est un moyen de déterminer le poids atomique ; nous avons montré, en effet, que les volumes atomiques de deux isotopes de plomb (et il en est probablement de même pour les volumes atomiques d'autres isotopes) sont identiques (34).

Harkins et Mulliken (41) ont répété cette expérience avec plus de succès encore, et ils ont, en outre, réussi à effectuer une séparation partielle du chlore; des résultats analogues ont également été obtenus avec d'autres éléments. Cependant les recherches se poursuivent encore à Cornell, à Harvard et ailleurs. Jusqu'ici l'on n'a pas encore pu obtenir à l'état pur une quantité pondérable d'un isotope (d'éléments qui en contiennent plus d'un), sauf avec le plomb, pour lequel la désintégration spontanée des minéraux d'uranium purs, en isolant une seule espèce de plomb dès sa formation, a évité toute contamination avec le métal ordinaire.

L'existence de nombres décimaux parmi les poids atomiques se trouve donc complètement expliquée et l'idée de Prout, que les poids atomiques réels des atomes individuels devaient être des nombres entiers, se trouve pleinement confirmée, mieux même que Prout eût jamais pu l'espérer. Le cas de l'uranium lui-même, dont nous avons déjà parlé, peut être aussi expliqué de cette façon. Il se peut que l'uranium ordinaire soit composé de deux isotopes dont les poids atomiques seraient, par exemple, 238 et 242, chacun produirait la même sorte de radium et de plomb par désintégration, l'atome le plus lourd émettant un atome d'hélium de plus et son noyau perdant deux électrons de plus que l'atome le plus léger. Il est évident que le mélange d'une grande quantité d'U_{238} et d'une petite quantité d'U_{242} pourrait avoir un poids atomique égal à 238,2, tandis que le plomb résultant aurait, dans l'un et l'autre cas, le même poids atomique 206. Cette explication est purement hypothétique, mais elle permet de saisir la forme du raisonnement.

La concordance entre les résultats du spectrographe de masse, ainsi interprétés, et ceux du tableau actuel des poids atomiques tels qu'on les obtient par l'analyse quantitative est pleinement satisfaisante. Tandis que Stas, par exemple, attribue au lithium la valeur 7,03, des recherches plus récentes (12) ont prouvé que le poids atomique est, en réalité, égal à 6,94. Aston a montré que ce lithium se compose très certainement de deux isotopes, dont l'un, le plus abondant, a un poids atomique égal à 7,00 et l'autre, moins abondant, un poids atomique égal à 6,00 (*). Il est évident que cette conclusion correspond mieux à la nouvelle valeur obtenue (6,94), qu'à celle de Stas (7,03), certainement moins exacte. De même, le poids atomique que l'on attribua tout d'abord au glucinium à savoir 9,1 semblait indiquer deux isotopes. Récemment, Hönigschmid a prouvé que la valeur exacte de ce poids atomique est 9,02, ce qui correspond à l'existence d'un seul isotope, comme le révèle le spectrographe de masse. Aston fit remarquer que la valeur autrefois attribuée au silicium, 28,3, était trop élevée pour correspondre à la très petite quantité des isotopes les plus lourds, le plus important ayant un poids atomique égal à 28,00. Dans la suite, Baxter trouva le nombre 28,06, plus voisin de la valeur exacte. De même, l'ancienne valeur attribuée au bore, soit 10,9, concorde moins

(*) Au laboratoire de M. Perrin, M. Costa a obtenu récemment [illegible] et 7,012 pour les poids atomiques des deux isotopes du lithium. (*Note du traducteur.*)

bien avec les résultats obtenus par Aston que la nouvelle valeur 10.82, obtenue indépendamment par Baxter et Hönigschmid (42).

On s'explique moins facilement le cas de l'hydrogène et celui du césium qui, tous deux, s'écartent de nombres entiers, l'un à l'origine même de la série s'en écarte de 0,8 0/0, l'autre, vers la fin du tableau, s'en écarte de 0,15 0/0. Le strontium, d'après les recherches les plus récentes d'Aston doit s'ajouter à la liste des anomalies (43) (1925).

Le cas le plus intéressant est celui de l'hydrogène, non seulement parce qu'il s'écarte le plus d'un nombre entier, mais à cause aussi de la place qu'il occupe en tête des deux tableaux des poids et des numéros atomiques. Il se peut, comme l'avait pensé Prout, il y a longtemps, et comme l'ont supposé Harkins, Aston et plusieurs autres, plus récemment, que l'hydrogène soit le « protyle » (selon l'expression de Crookes) (44) ou substance originelle de laquelle proviennent tous les atomes. Si nous admettons qu'il en est ainsi, l'hydrogène n'ayant qu'un seul isotope et son poids atomique étant, sans aucun doute, égal à 1,008, le poids atomique de l'hélium devrait être égal à 4,032, puisqu'un atome d'hélium doit être formé par quatre atomes d'hydrogène. Une différence aussi considérable avec le poids réel de l'hélium (4.000) dépasse de beaucoup l'erreur expérimentale permise. Plus les poids atomiques sont élevés, plus la différence est grande. Considérons le sodium, par exemple, dont le poids atomique exact est presque égal à 23,00 (22,997) alors que son poids atomique devrait être 23,18 si l'atome de sodium est formé de 23 atomes d'hydrogène. Comment expliquer de telles différences? Faut-il dire que l'hypothèse de Prout est en désaccord avec les faits simplement à cause du troisième chiffre décimal du poids atomique de l'hydrogène?

Nombreux sont ceux qui pensent aujourd'hui que l'hypothèse ne se trouve pas ruinée de ce fait. On préfère croire que la masse perdue par l'hydrogène au cours de sa transformation en hélium ou en un élément quelconque se convertit directement en énergie, puisque, d'après la théorie de la relativité, dans un corps quelconque l'énergie et la masse sont des grandeurs qui varient proportionnellement l'une à l'autre, le facteur de proportionnalité étant le carré de la vitesse de la lumière. Les écarts à la « règle des nombres entiers » présentés par le césium. etc..., trouveront peut-être une explication analogue. Cet argument résulte d'un développement intéressant de la physique théorique moderne que le temps jugera. Pour l'instant, il ne faut pas oublier que nous n'avons aucune preuve que, sur la terre, l'hydrogène puisse réellement se condenser en hélium (45). Quoiqu'une condensation de ce genre doive libérer une énorme quantité d'énergie et, par conséquent, doive s'effectuer très facilement, à en juger par comparaison avec les transformations chimiques qui, en général (quoique pas toujours) se produisent d'autant plus facilement qu'il y davantage d'énergie dégagée, cette condensation n'a pas encore été réalisée expérimentalement. Une pression très haute et une température très élevée rendraient peut-être possible la condensation de l'hydrogène en hélium. S'il en est ainsi, l'existence de l'hydrogène libre

représente un cas exagéré de « faux équilibre ». La désintégration de l'helium en hydrogène serait difficilement réalisable, sauf à une température très elevée et en l'absence de pression ou sous l'action d'un champ électrique intense, étant donné qu'elle exigerait la fixation d'une quantité égale d'énergie. Quoique les atomes très lourds, tels que ceux de l'uranium, du thorium et du radium, se desintègrent spontanément, peut être parce que leur structure atomique est trop complexe pour être stable, les atomes de tous les éléments ordinaires sont doués d'une très grande stabilité. Il est vrai que Rutherford obtint la preuve évidente que les atomes d'helium chargés électriquement et émis par le radium avec uue vitesse considérable pouvaient provoquer, par choc, la désintégration des atomes d'azote et d'autres éléments; mais les conditions requises sont extrêmement anormales (46).

LES POIDS ATOMIQUES ET LES THÉORIES COSMOGONIQUES

Les recherches effectuées sur les poids atomiques ont produit des résultats d'uue portée beaucoup plus étendue qu'il semblerait à première vue. En effet, puisqu'ils concernent les particules ultimes de l'univers, leur signification intéresse le domaine entier de la cosmogonie et chacune des branches de cette science.

Nous dirons d'abord un mot de la portée des nouvelles découvertes sur nos hypothèses concernant la structure intime des atomes eux-mêmes. On s'accorde généralement pour supposer que presque toute la masse d'un atome se trouve concentrée dans un noyau extraordinairement petit situé au centre et entouré d'électrons (unités de charge électrique) dont le nombre est égal au numéro atomique. La disposition possible des électrons qui entourent ce noyau a fait le sujet de brillantes hypothèses, dont les premières sont dues à J. J. Thomson et à Rutherford. Bohr préfère les systèmes d'electrons en mouvement sur des orbites fermées (47), tandis que Gilbert N. Lewis et Irving Langmuir penchent vers une configuration plus fixe (48). Ces deux idées impliquent de nombreuses hypothèses, mais ni l'une, ni l'autre, ne suggère une stabilité de structure correspondant à l'indestructibilité surprenante de la plupart des atomes. Par conséquent, il ne me semble pas qu'un exposé détaillé de ces intéressantes hypothèses puisse actuellement nous aider largement à trouver la solution des questions étudiées ici. Cornu, Deslandres, Grünwald et d'autres encore ont pensé depuis longtemps que les relations entre les numéros atomiques, d'une part, et les systèmes de lignes spectrales, d'autre part, devaient nécessairement intervenir dans de telles hypothèses (49). Bohr a brillamment traduit ces idées dans la langue des électrons et des quanta, mais sa méthode n'est pas jusqu'à présent exempte d'hypothèses. Au point de vue chimique, le résultat le plus frappant de l'hypothèse de Bohr est la prévision des propriétés de l'élément n° 72 (52). Sans aucun doute. ainsi qu'il s'en était rendu compte, les relations harmoniques de l'analyse spectrale nous seront d'un grand secours pour trouver l'explication définitive de la structure interne des atomes et pour exposer la manière dont ils se comportent sur

notre planète comme dans le reste de l'univers. La disposition possible des « protons » (noyaux d'hydrogène) et celle des électrons que l'on suppose enchaînés dans les noyaux complexes les plus lourds pose un problème encore plus embarrassant. Nous manquons de place, ici, pour nous attarder à discuter ce sujet.

Si nous considérons la théorie cosmogonique comme un moyen d'expliquer la structure et l'origine de la terre, nous voyons que la théorie des isotopes et les poids atomiques des produits de la désintégration atomique dans le cas de l'uranium et du radium nous apportent des enseignements que nous n'aurions jamais pu soupçonner. Puisque, sur la terre, tout le plomb excepté celui des minéraux d'uranium et de thorium, a le même poids atomique, et puisque d'autres éléments ayant plusieurs isotopes sont toujours, autant qu'il est connu jusqu'à présent, constitués par les mêmes proportions de ces isotopes, qu'il s'agisse d'éléments rencontrés à la surface de la terre ou dans les météorites, il s'ensuit que le mélange des isotopes a dû s'accomplir d'une manière très complète avant que la terre ne devienne un corps solide isolé. Deux alternatives cosmogoniques se présentent à nous pour interpréter ces résultats. Le mélange a pu résulter du mode de formation même des éléments en question : dans ce cas, les proportions suivant lesquelles les isotopes existent dans toute substance élémentaire terrestre représentent les lois inconnues qui ont présidé à la genèse des éléments. Mais il est également possible que les isotopes aient été formés à des époques différentes, dans des conditions initiales différentes, et que leur mélange se soit effectué après leur formation. Une fois mélangés, les moyens cosmiques ordinaires ne pourraient très vraisemblablement plus les séparer. Si l'on admet cette dernière hypothèse, le nouveau fait devient un argument puissant en faveur de la théorie suivant laquelle tout le système solaire fut d'abord dans un état fluide (liquide ou gazeux); en effet le mélange intime n'aurait pas pu s'effectuer autrement.

Cette conclusion semble bien mettre plus ou moins en échec la théorie dite « planétésimale » de la genèse de la terre. Le cas du plomb renforce l'objection ainsi soulevée contre cette théorie; nous savons, en effet, que les isotopes les plus probables du plomb sont le plomb d'uranium, dont le poids atomique est 206, et le plomb de thorium, dont le poids atomique est plus élevé, et probablement égal à 208. Les deux sortes de plomb proviennent, par transformation, avec des vitesses différentes, de substances initiales différentes, et elles ont été vraisemblablement engendrées sur la terre depuis la solidification de l'écorce, dans les minéraux d'uranium et de thorium respectivement. Cependant, le fait que le poids atomique de la plus grande masse du plomb terrestre est 207,2 (qui peut être dû simplement à un mélange de trois parties de plomb de thorium et de deux parties de plomb d'uranium) semble bien indiquer que cette grande masse du plomb terrestre s'est formée sur la terre, ou tout au moins dans le système solaire, avant la séparation de la terre, à une époque où la substance terrestre était suffisamment fluide pour qu'un mélange intime puisse s'y effectuer aussi parfaitement.

L'existence du plomb d'uranium, de poids atomique peu élevé, dans les minéraux d'uranium a encore une autre signification cosmogonique. On a pu déterminer assez exactement la vitesse de chacun des stades de désintégration de l'uranium en hélium et en plomb, produits ultimes de la désintégration. Il faut des millions d'années pour que le phénomène s'accomplisse complètement et pour que l'on obtienne une proportion assez importante de plomb. Comme l'a suggéré Boltwood (30), la proportion du plomb présent dans un minéral d'uranium donné doit nous révéler l'âge de ce minéral et nous indiquer, par conséquent, le temps minimum écoulé depuis sa cristallisation. Si l'on s'en rapporte aux indications ainsi fournies, la terre serait beaucoup plus ancienne que les calculs antérieurs de Kelvin et d'autres ne l'avaient annoncé. Il faut cependant se montrer prudent et n'accepter ces évaluations qu'avec réserve. Les minéraux d'uranium se trouvent souvent mélangés à du plomb ordinaire, de provenance différente. La simple détermination de la proportion de plomb présente peut donc conduire à une évaluation exagérée de la durée d'accumulation. Le calcul ne peut être correct que si l'on connaît le poids atomique du plomb isolé du minéral (50). Si le poids atomique est exactement 206, le métal en question provient entièrement d'un minéral d'uranium et l'exactitude de la conclusion ne dépend plus que de l'exactitude de l'évaluation du temps exigé pour la désintégration. Si, au contraire, le poids atomique dépasse 206, c'est évidemment que du plomb de thorium ou du plomb ordinaire se trouve mélangé au composé d'uranium et le calcul devient douteux. La détermination des poids atomiques nous offre donc un moyen de vérifier des évaluations de temps de l'ordre de millions d'années, et, ce qui est extrêmement important, elle nous permet de contrôler l'un des moyens sur lequel nous fondons le plus d'espoir, pour établir l'âge de la terre.

Quittons maintenant la surface de notre planète, pour considérer la condition du soleil et des étoiles, nous voyons que les nouvelles connaissances relatives aux relations des poids atomiques et des phénomènes de désintégration radioactive exigent d'importantes modifications à la théorie cosmogonique. Depuis longtemps, on a pensé que les conditions extrêmes de température et de pression qui doivent régner dans les étoiles pourraient provoquer la désintégration des éléments lourds ou la formation d'éléments plus lourds à partir d'éléments légers (51). L'apparition soudaine de flammes d'hydrogène extraordinairement étendues dans de nouvelles étoiles, telle que Nova Aquilae, tout récemment, ou la nouvelle étoile de Tycho Brahé, en 1572, suggère que le dégagement de chaleur dû au choc central de deux corps célestes suffit pour désintégrer en hydrogène un grand nombre d'éléments lourds. Sinon, d'où viendrait cet énorme dégagement d'hydrogène? Les protubérances solaires sont peut-être dues à la même cause. L'hypothèse de Prout, ressuscitée par la théorie moderne des isotopes et par la loi des nombres entiers que nous avons exposées, favorise singulièrement cette façon de voir. Il nous semble aujourd'hui bien plus vraisemblable qu'autrefois d'admettre que les éléments ne sont, en

réalité, que des agrégats d'hydrogène. Les expériences de Rutherford (46) semblent bien prouver, comme nous l'avons déjà exposé, que le choc très violent d'atomes individuels provoque la désintégration de l'azote et d'autres éléments avec production d'hydrogène. Peut-être se produit-il une émission d'hydrogène analogue, mais sur une échelle gigantesque, lors de la formation de nouvelles étoiles ?

Il est évident que dans les corps stellaires, si l'uranium et le radium y existent, ces éléments doivent s'y désintégrer lentement, puisque la température est sans effet sur ce phénomène. Cette désintégration correspond à l'émission de grandes quantités d'énergie qui nous permettent de concevoir une interprétation théorique bien nécessaire pour rendre compte des dégagements d'énergie du soleil et des étoiles, lesquels sont trop considérables pour que la simple condensation de ces corps puisse les expliquer. Il se peut même que le supplément de chaleur suggéré par cette explication ne suffise pas à rendre complètement compte de l'énergie réellement rayonnée; il n'en est pas moins vrai que la théorie radioactive nous est d'un grand secours dans la recherche d'une solution à ce problème.

Mais on est tenté de demander : Comment l'uranium a-t-il pu se former initialement, étant donné qu'il contient tant d'énergie potentielle? Le cas de l'uranium est exactement l'inverse de celui de l'hydrogène et de l'hélium. L'hypothèse nous apprend que quatre atomes d'hydrogène peuvent se condenser pour former de l'hélium avec un grand dégagement d'énergie, mais le plomb et l'hélium ne peuvent se combiner pour former de l'uranium que si on leur fournit la somme d'énergie que nous savons être dégagée par l'uranium au cours de sa transmutation spontanée. Nous ne connaissons aucun moyen de retarder cette désintégration, la possibilité de provoquer le phénomène inverse paraît donc bien lointaine. Les conditions qui président à la synthèse de l'uranium ne peuvent résulter que de cataclysmes formidables. Il est fort peu probable qu'aucun des éléments stables se désintègre avec dégagement d'énergie; la seule manière possible qui leur permettrait de libérer de l'énergie serait de provoquer pour ainsi dire une fusion d'atomes, opération jusqu'ici irréalisable.

Ces spéculations outrepassent notre connaissance des faits; elles ne peuvent que nous suggérer l'idée de recherches à entreprendre et elles nous entraînent fort loin de la question des poids atomiques. Néanmoins ce sujet se rattache si intimement aux phénomènes fondamentaux qui ont présidé à l'édification de l'univers, qu'il est impossible de ne pas tenir compte des poids atomiques dans toutes les recherches sur la nature et l'évolution des mondes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Roscoe, H. E. et Harden, A. « A new view of the origin of Dalton's atomic Theory », Londres, 1896.
2. Prout, W. *Ann. Phil.* (Thomson), 1815, t. **11**, p. 321; 1816, t. **12**, p. 111.
3. Amedeo Avogadro di Quaregna, *Journ. phys. chim. Hist. nat. et des Arts*, Paris, 1811, t. **73**, p. 58.
4. Richards, T. W., *Science* (N. S.), 1907, t. **26**, p. 303.
5. Thomson, J. J., *Proc. Roy. Inst.*, 1913, t. **20**, p. 593.
6. Aston, F. W., *Phil. Mag.* (6), 1919, t. **38**, p. 707; 1920, t. **39**, p. 611, etc., « Isotopes », Londres, 1922 et 1925. Il serait intéressant de consulter ce livre pour de nombreux détails historiques et expérimentaux que nous n'avons pas pu donner dans ce trop court mémoire; Dempster, A. J., *Phys. Rev.*, 1922. t. **20**, p. 631, etc.
7. Clarke, F. W., *Memoirs of the nat. acad. Sci.*, t. **16**, n° 3, « The constants of nature » Part. V, A recalculation of the atomic weights », 4ᵉ éd., 1920.
8. Tyndall, J., « Sound » 1 st ed., p. 26, 1867; consulter également Jevons, « Principles of Science », t. **1**, p. 380, éd. de 1874.
9. Richards, T. W., *Carnegie Inst. Wash. Pub.*, n° 125, p. 72, 1910.
10. Richards T. W., et Parker, H. G., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1895, t. **31**, p. 67; Baxter, G. P., Moore, C. J., et Boylston, A. C., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1912, t. **34**, p. 259; Richards, T. W., et Krepelka, H., *Ibid.*, 1920, t. **42**, p. 2226.
11. Richards, T. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1894, t. **30**, p. 385; Richards, T. W., et Wells, R. C., *Am. chem. Journ.*, 1904, t. **31**, p. 235; Richards, T. W., *ibid.*, 1906, t. **35**, p. 510.
12. Richards, T. W., et Willard, H. H., *Carnegie Inst. Wash. Pub.*, n° 125, p. 1-48; Summary, 1910, p. 87-88.
13. Jones G., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 513; Philippe A. Guye et ses élèves ont publié un grand nombre de mémoires sur cette méthode dans le *Journ. Chim. phys.*, 1906-1922.
14. On trouvera dans tous les manuels de chimie ou de chimie-physique les critères qui permettent d'établir les poids atomiques. Voir, par exemple, « Chemical Principles », par A. A. Noyes et Miles S. Sherrill (New-York, 1922), p. 7, 12 et 91. Les ouvrages élémentaires de chimie exposent même aujourd'hui l'application de la Règle d'Avogadro; un raisonnement particulièrement clair sera trouvé, par exemple, dans la « Practical Chemistry » de N. Henry Black et James Bryant Conant, p. 128 et *seq.* (New-York, 1920). Voir aussi « The Standards of Atomic Weights, par Th. W. Richards, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1901, t. **37**, p. 179; *Zeit. anorg. Ch.*, 1901, t. **28**, p. 358.

15. Stas, J. S., « Untersuchungen » (traduction Aronstein, 1867), p. 219 : Clarke, F. W., *Smithsonian Misc. Coll.*, t. **27**, n° 2. « The Constants of Nature. Part. V, A recalculation of the Atomic Weights », 1 st éd., p. 261, 1882.
16. Landolt, H. H., *Sitzungsb. d. K. pr. Akad. Wiss.*. 1908, t. **16**, p. 354.
17. Cooke, J. P., *Memoirs Am. Acad. Arts and Sci.* (N. S.), 1854, t. **5**, p. 23; Schützenberger, P., *Chem. News*, 1882, t. **45**, p. 50 ; Crookes, W., *Nature*. 1886, t. **34**, p. 423; A. Butlerow, *D. ch. G.*, 1882, t, **15**, p. 1559.
18. On consultera un résumé de ce travail et la bibliographie des recherches antérieures dans *Carnegie Inst. Wash. Pub.*, 1910, n° 125, p. 53 et 91. Tous mes mémoires plus récents sur ce sujet ont paru dans le *Journal of the American Chemical Society*, où ils seront aisément consultés.
19. Baxter, G. P., Thorvaldson, T., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1911, t. **33**, p. 337; Baxter, G. P., et Parsons, L. W., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 507.
20. Richards, T. W., et Lembert, M., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 1329; *Zeit. anorg. Ch.*, 1914, t. **88**, p. 429. Un premier essai d'estimation du poids atomique du plomb de thorium fut tenté, à la même époque, par Soddy et Hyman, *Journ. Chem. Soc.*. 1914, t. **105**, p. 1402.
21. Baxter, G. P., et Grover, F. L., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1915. t. **37**, p. 1028.
22. Curie, I., *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1025.
23. Faraday, M. « Experimental Researches on Electricity », 1849, 2° éd., vol. 1, p. 195.
24. Lord Rayleigh, et Sidgwick, Mrs. H., Shaw, W. N. ; Kohlrausch, F., et autres. Confér. Clarke, F. W., *Smithsonian Misc. Coll.*, t. **54**, n° 3. « The Constants of Nature. Part. V. A recalculation of the Atomic Weights, 1910, 3° éd., p. 163.
25. Richards, T. W., Collins, E., et Heimrod, G. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1899, t. **35**, p. 121 ; Richards, T. W., et Stull, W. N., *Proc. Am. Acad.*, 1902, t. **38**, p. 407.
26. Millikan, R. A., *Phil. Mag.* (6), 1917, t. **34**, p. 1.
27. Mallet, J. W., *Phil. Trans.*, 1880, t. **171**, p. 1003 ; Cooke, J. P., et Richards, T. W., *Am. chem. Journ.*, 1888, t. **10**, p. 84; Strutt, R. J. (actuellement 4° Baron Rayleigh), *Phil. Mag.* (6), 1901, t. **1**, p. 311.
28. On trouvera dans le livre de F. P. Venable, « The Development of the Periodic Law », Easton, 1896, une excellente bibliographie descriptive concernant le sujet.
29. Consulter, par exemple, Soddy, F., « Chemistry of the Radioelements », London, 1915, où l'on trouvera exposées les découvertes de Henri Becquerel. Mme Marie Sklodowska Curie, Pierre Curie, Sir Ernest Rutherford, Sir William Ramsay, Bertram B. Boltwood et autres, ainsi que l'explication de l'hypothèse d'Alexandre Flek, Alexandre S. Russell, Frederick Soddy et Kasimir Fajans.

30. BOLTWOOD, B. B., *Am. J. of Sc.* (4), 1907, t. **23**, p. 77.
31. HILLEBRAND, W. F., *Am. J. of Sc.*, 1890, t. **40**, p. 384 ; RAMSAY, W., *Proc. Roy. Soc.*, 1895, t. **58**, p. 65, 81; CLÈVE, P. T., *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 834, 1212.
32. CURIE, M., *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1676.
33. HÖNIGSCHMID, O., et HOROWITZ, S., *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1796
34. RICHARDS, T. W., et WADSWORTH, C. 3 RD, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1658. On trouvera dans *Science* (N. S.), 1919, t. **49**, p. 1, la discussion détaillée du problème du plomb radioactif.
35. HÖNIGSCHMID, O., et HOROWITZ, S., *Sitz. ber. k. k. Akad. Wiss. Wien*, 1914, t. **123**, (IIb), p. 1.
36. RICHARDS, T. W., et MERIGOLD, B. S., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1902, t. **37**, p. 363.
37. HÖNIGSCHMID, O., *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 2004; *Zeit. Elektroch.*, 1914, t. **20**, p. 452.
38. NEWLANDS, J. A. R., *Chem. News.*, 1864, t. **10**, p. 94.
39. MOSELEY, H. G. J., *Phil. Mag.* (6), 1913, t. **26**, p. 1024; 1914, t. **27**, p. 703.
40. BRÖNSTED, J. N. et G. de HEVESY, *Nature*, 1920, t. **106**, p. 144; *Phil. Mag.* (6), 1922, t. **43**, p. 31.
41. HARKINS, W. D., *Science* (N. S.), 1921, t. **54**, p. 359, HARKINS, W. D.. et MULLIKEN, R. S., *Nature*, 1921, t. **108**, p. 146; MULLIKEN, R. S., *Science* (N. S.), 1923, t. **57**, p. 243.
42. BAXTER, G. P., WEATHERILL, P. F. et SCRIPTURE, E. W. JR., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1923, t. **58**, p. 243; HÖNIGSHMID, O., et BIRCKENBACH, L., *Anales soc. espan. fis. quim.* 1922, t. **20**, p. 167; BAXTER, G. P., et SCOTT, A. F., *Science* (N. S.), 1921, t. **44**, p. 524.
43. ASTON, F. W., *Nature*, 1922, t. **109**, p. 813. Depuis ce présent mémoire, Aston a trouvé pour le baryum le poids atomique inexplicable de 138, *Phil. Mag.*, 1925, t. **49**, p. 1191.
44. CROOKES, W., *Chem. News.*, 1886, t. **54**, p. 122.
45. PUITTI, A., *Zeit. Elektroch.*, 1922, t. **28**, p. 452.
46. RUTHERFORD, E., *Proc. Roy. Soc.* (A), 1920, t. **97**, p. 374.
47. BOHR, N., *Chem. Weekblad*, 1919, t. **16**, p. 621; *Zeit. Physik*, 1920, t. **2**, p. 423; *Nature*, 1921, t. **108**, p. 208.
48. LEWIS, G. N., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 762; LANGMUIR, I., *Journ. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 868.
49. AMES, J. S., *Am. chem. J.*, 1887, t. **11**, p. 138.
50. DUANE, W., *Proc. Am. Philos. Soc.*, 1922, t. **61**, p. 286.
51. LOCKYER, J. N., *Nature*, 1879. t. **19**, p. 197.
52. DE HEVESY, Recherches sur les propriétés du hafnium; *Dansk. Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.*, 1925, t. **6**, p. 1.

(*Traduit de l'anglais par* A. LEPAPE.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JANVIER 1925.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Assemblée générale.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. P. Lemay, Christian Borrel, Henri Le Bihan, Brodsky, G. Einhorn, A. Kipvianof, I. Berkmann, N. Miloslavski, K. Stachovsky, Dr G. Florence, G. Austerweil, Edouard Armanet, Albert Beugras, Florentin Bidaud, Bisson, Louis Clouzeau, Emile Cottet, Robert Despoix, Louis Gonnard, Pierre Hermann, Léon Kless, Jean Laget, Jacques Meyer, Henri Niogret, Félix Pireyre, Pierre Tillet, Alphonse Tissot, Paul de Valois, Mme S. Sandomirsky, Mlle Marguerite Casati, Mlle Clotilde Dupuy, La Conpanhia chimica Rhodia Brasileira, l'Usine de la Société Bozel-Malétra.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Pierre Billon, licencié ès sciences physiques, 4, place Denfert-Rochereau, Paris, 14e, présenté par M. Ch. Moureu et Mme P. Ramart.

M. René Hazard, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau, 158, avenue Michel-Bizot, Paris, 12e, présenté par MM. Bougault et Fabre.

MM. Pawriloff et A. Terentjeff, laboratoire de Chimie organique de l'Université de Moscou;

M. A. Dumanski, de l'Institut agronomique de Voronège ;

présentés par MM. Zélinsky et Ch. Moureu.

MM. Jean Freyss et M. Moirond, présentés par MM. C. Poulenc et Fourneau.

MM. Georges Balaceano et Ribas Marquès, Institut Pasteur, présentés par MM. Fourneau et Tréfouel.

M. Pereira da Silva Malaquias, professeur des sciences, chimiste technique analyste, directeur du « Portugal Quimico », Rua Almeida e Souza 53 B/c-d, à Lisbonne, présenté par MM. Ch. Moureu et Ch. Marie.

M. Charles Harnist, 29, rue Truffaut, Paris, 17e, présenté par MM. Fréjacques et Cathala.

Élections.

M. G. Urbain est nommé président pour 3 ans.

MM. Job et Lebeau sont nommés vice-présidents pour 2 ans.

MM. Damiens, Dufraisse, Grillet, Guichard, Palfray sont nommés membres du Conseil pour 3 ans.

MM. Bodroux, Derrien, Gascard, Guntz, Locquin, Nicloux sont nommés membres du Conseil, non résidants, pour 3 ans.

M. Fourneau est nommé secrétaire général pour 3 ans.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 26 NOVEMBRE 1925.

Présidence de M. O. Liévin.

Action de la température sur la conductibilité de quelques dissolutions salines.

M. Doumer donne un aperçu de ses travaux sur cette question travaux qui paraîtront ultérieurement.

Nouvelles preuves de l'existence de l'acide en C^{17} dans la série des acides gras saturés.

En 1890, M. Ernest Gérard avait réussi à isoler, dans l'huile de *Datura Strammonium*, un acide répondant à la formule $C^{17}H^{34}O^{2}$ qu'il a appelé : acide daturique (1). Ce nouvel acide organique venait remplir une place restée vide dans la série des acides gras d'origine naturelle.

Or, jusque dans ces dernières années, les chimistes allemands ont refusé de reconnaître l'existence de cet acide. Dans une conférence faite au Collège de France sur la chimie des corps gras, M. E. André (2) revient sur cette question en disant qu'il faut se rendre à l'évidence; l'acide daturique existe.

De fait, Meyer et Beer (3) ont retrouvé cet acide en C^{17} dans la graisse des grains de café et, en outre, ces auteurs ont refait le travail que j'ai publié en 1890 et ont reconnu qu'il n'y avait rien à y reprendre. Enfin, tout récemment, M. Jean-Jacques Trillat poursuivant l'étude des corps organiques au moyen des rayons X a obtenu par la méthode spectrographique, pour un échantillon d'acide datu-

(1) *C. R.*, 1890, t. **111**, p. 305.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 459,
(3) *Mon. f. Ch.*, 1910, t. **31**, p. 1239 et 1912, t. **33**, p. 311.

rique que M. E. Gérard lui avait donné, le spectre caractéristique de l'acide en C^{17}. Au contraire M. Trillat examinant un prétendu acide de synthèse en C^{17} préparé par Max Kahn a obtenu les raies de l'acide stéarique et de l'acide palmitique, c'est-à-dire d'un mélange, et une d'un acide en C^{17}.

L'existence de l'acide daturique $C^{17}H^{34}O^2$ ne peut donc plus être contestée.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1925.

Présidence de M. CARRIÈRE, *président.*

Renouvellement du bureau pour l'année 1925.

Président................	M. CANALS.
Vice-Présidents...........	Mlle CAUQUIL.
	M. DERRIEN.
Secrétaire................	M. RAYNAUD.
Secrétaire adjoint........	M. BEDOS.

MM. GODCHOT et BEDOS font connaître les résultats obtenus par eux en soumettant à la chloruration l'orthométhylcyclohexanone. Cette cétone soumise soit à l'action du chlore, en présence d'eau et de carbonate de calcium, soit à l'action chlorurante de la monochloro-urée, fournit très facilement un seul dérivé monochloré (Ebull. sous 14 mm. : 78-79°) répondant à la formule de constitution :

$$\begin{array}{ccc} & H^2C \quad CCl\text{-}CH^3 & \\ H^2C & \langle\quad\rangle & CO \\ & H^2C \quad CH^2 & \end{array}$$

Par chauffage et distillation, en présence de quinoléine, ce dérivé chloré perd HCl et donne naissance à la méthyl-1-cyclohexène-Δ_6-one-2 identique à celle obtenue par Wallach par une autre voie [Ebull. : 170-171° (corr.). Semicarbazone, P. F. 193°. Oxime, P. F. 62°. Dérivé benzoylé de l'oxime, P. F. 142°].

Par action de CH^3.MgI sur cette cétone non saturée, on obtient le cantharénol (diméthyl-1.2-cyclohexène-Δ_6-ol-2) signalé par Haworth [Ebull. sous 23 mm. : 71-73°. Phényluréthane, P. F. 105°].

Par action de CH^3MgI sur le dérivé monochloré de l'ortho-méthylcyclohexanone, contrairement à ce qui se passe avec les dérivés monochlorés de la para et de la méta-méthylcyclohexanone, on

n'obtient pas de diméthylcyclohexanone, mais on isole, comme produit principal de la réaction, un carbure :

```
        HC == C-CH3
       /        \   /CH3
   H2C           C
       \        /   \CH3
        H2C -- CH2
```

(triméthyl-1.1.2-cyclohexène-Δ_2-) bouillant vers 144-146° ($d_{16} = 0{,}862$; n [illegible] $= 1{,}4590$).

M. A. Raynaud a poursuivi ses recherches sur la bromuration des métaux et a étudié l'action du brome rigoureusement sec sur le zinc. Ce métal qui n'est pas sensiblement attaqué par le brome seul, ne l'est pas davantage en présence de solvants suivants : ligroïne, tétrachlorure de carbone, octane, éther de pétrole. De même en présence du benzène, le zinc reste inattaqué, mais le benzène est bromé.

Au contraire, en présence de l'eau, il se produit une réaction immédiate avec attaque du zinc. On obtient finalement, en versant sur le métal un excès de brome et un excès d'eau, du $ZnBr^2$ dissous.

Enfin, en employant comme solvant l'oxyde d'éthyle (desséché sur le sodium) l'attaque du métal est immédiate, et en opérant dans diverses conditions, l'auteur a constaté qu'il se forme finalement une combinaison entre le bromure de zinc et le solvant. Cette combinaison, que l'on peut obtenir cristallisée, est un éthérate de bromure de zinc qui répond à la formule $ZnBr^2,(C^2H^5)^2O$. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 13. — Sur les températures critiques absolues (2e note); par M. Maurice PRUD'HOMME.

(7.12.1925.)

Dans la première partie de ce travail (1), j'ai montré que la formule chimique des corps de la série grasse se décompose en groupes élémentaires, qui contiennent un ou deux atomes de carbone et à chacun desquels correspond une fraction de la temp. crit., de telle sorte que la somme de ces fractions reproduit exactement la temp. crit. du corps. J'ai signalé entre autres les groupes CO^2H des acides, CH^2OH des alcools, etc...

On peut établir de même, en fonctions de la temp. crit. les valeurs

(1) Sur les temp. crit. absolues, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, 38, p. 1330.

des groupes CO et COH, caractéristiques des acétones et des aldéhydes.

Acétone $CH^3.CO.CH^3$ 514. *Acétaldéhyde* CH^3COH 462 (1).

On a vu que CH^3 vaut 152 : on aura donc :

$$CO = 514 - 304 = 210$$
$$COH = 462 - 152 = 310$$
$$COH - CO = 310 - 210 = 100$$

La valeur de H dans le groupe aldéhydique $-\overset{\displaystyle C}{\underset{\displaystyle H}{|}}$ est donc représentée par 100.

Avec ces données, on peut calculer la *temp. crit. de l'aldéhyde formique.*

Celle-ci peut être considérée comme une double aldéhyde H-CO-H, où CO = 210 et chacun des H = 100. On aura donc 410 pour la temp. crit. de CH^2O. Cette valeur est toute théorique, car la formaldéhyde chauffée se transforme en trioxyméthylène.

Si l'on compare d'une part l'acide acétique et l'acétaldéhyde et d'autre part l'acide formique et la formaldéhyde, on constate que la différence des temp. crit. des deux premiers corps est la même que celle des deux derniers et égale à 140.

L'acétone et l'éther méthylique donnent la même différence 112 que l'oxyde de carbone et l'oxygène :

$CH^3.CO.CH^3$.....	514	CO.....	210
$CH^3.O.CH^3$.......	402	O......	98

La valeur de O, 98, a été établie pour les éthers-oxydes.

La concordance des nombres obtenus ainsi par des voies différentes montre la confiance qu'on peut leur accorder.

L'*oxyde de carbone* CO 132 présente quelque difficulté d'interprétation, à cause des deux valences du carbone qui restent libres. On pourra admettre l'existence d'une molécule double :

C—O
||| |
C—O

et ne compter que les valences échangées entre les deux atomes de C et avec les deux atomes de O, soit 5 sur 6. Les 5/6 de O 155 valent 129,2 nombre peu différent de 132.

La méthode de calcul appliquée aux corps acycliques donne avec les *corps cycliques* benzène, toluène, naphtalène, etc., les résultats suivants.

Benzène C^6H^6, 561.

CH
CH⫽ ╲CH
CH ║CH
CH╲⫽CH
CH

(1) Les nombres à la droite de la formule chimique des corps représentent leur temp. critiques.

La temp. crit. de H a été établie par Dewar à 32 degrés absolus. Nous croyons pouvoir adopter le nombre 31 avec lequel on a :

561 : 31 = 18 ou 6×3. A chaque CH correspondent 3 valences, dont 2 sont échangées avec un des C voisins et 1 avec l'autre.

Toluène $C^6H^5.CH^3$, 593 593 : 31 = 19 soit $6 \times 3 + 1$.

L'échange de 1 valence entre C et CH^3 correspond à 31, c'est-à-dire à la temp. crit. de H

Para-xylène $C^6H^4(CH^3)^2$, 621 621 : 31 = 20 soit $6 \times 3 + 2$.

Le second CH^3 du xylène se comporte comme le CH^3 du toluène.

Naphtalène $C^{10}H^8$, 741 $31 \times 24 = 744$.

CH CH
CH C CH
CH C CH
CH CH

Il y a échange de douze valences dans chaque noyau, correspondant aux 4 CH, qui, comme dans le benzène, échangent 3 valences avec les deux C voisins.

Diphényle $C^{12}H^{10}$, 768 $32 \times 24 = 768$.

CH CH CH CH
CH CH
CH CH CH CH

Il faut dans ce cas prendre la valeur 32 pour la temp. crit. de H. Les CH échangeant 3 valences avec les C voisins, sont au nombre de 4 dans chaque noyau, soit en tout $8 \times 3 = 24$.

On arrive pour la constitution du diphényle au schéma ci-dessus, où les 2 C qui relient les 2 noyaux benzéniques échangent 1 valence avec les CH qui sont en position para avec eux.

Dérivés halogénés du benzène.

C^6H^6.......	561	—	—
C^6H^5Cl.....	635	$C^6H^6 + \frac{1}{5}$ Cl	644
C^6H^5Br.....	670	$C^6H^6 + \frac{1}{5}$ Br.....	676
C^6H^5I......	721	$C^6H^6 + \frac{1}{5}$ I......	726

On remarquera que le nombre des CH est justement égal à 5 et que c'est par la même fraction des temp. crit. de Cl, Br et I que se manifeste l'introduction de ces corps dans la molécule du benzène

Valences statiques et valences dynamiques.

La valence chimique doit être considérée comme pouvant affecter deux modes distincts. Si on l'envisage comme la faculté que possède tout élément de faire liaison avec un élément monoatomiqne, sans que du reste cette faculté s'exerce et que, par

conséquent, l'équilibre soit modifié, la notion de la valence *statique* se conçoit aisément.

Par contre, la valence devient *dynamique*, quand elle représente l'énergie développée par l'échange des liaisons, c'est-à-dire par l'union des atomes entre eux. Cette énergie, en vertu de l'équation des gaz $pv = RT$ est mesurée par la temp. crit. T, au facteur constant R près.

On sait que les 4 valences du carbone sont identiques. L. Henry l'a démontré en préparant successivement les 4 nitrométhanes théoriquement possibles et en constatant qu'ils se ramènent à un seul et unique nitrométhane.

On a vu précédemment que :

CH^4....	192	représente	$4\left(\frac{3}{2}H\right)$	ou, pour 1 valence	$\frac{3}{2}H$ ..	48
CCl^4...	556	—	$4\left(\frac{1}{3}Cl\right)$	—	$\frac{1}{3}Cl$..	139
CO^2....	304	—	$2O$	—	$\frac{1}{2}O$ ..	77
CS^2....	550	—	$\frac{1}{2}S$	—	$\frac{1}{8}S$...	137

L'unité de valence dynamique pourra donc être représentée par 1/4 des temp. crit. se rapportant à la molécule entière. Ces unités ne sauraient avoir une valeur absolue, mais sont comparables entre elles, et peuvent s'appliquer aux molécules renfermant C, H, Cl, O et S.

Le tableau suivant en 3 colonnes donne la liste de quelques corps suivis de leurs temp. crit. la répartition de celles-ci en fractions ou multiples des temp. crit. des atomes constituants et enfin le remplacement des valences chimiques par les unités de valences dynamiques, en nombre égal à celui des valences chimiques.

HCl....	324	$\frac{3}{2}H + \frac{2}{3}Cl$ ..	326	$\frac{3}{2}H + \frac{1}{3}Cl$	187
HI.....	423	$3\left(\frac{3}{2}H\right) + \frac{1}{3}I$ ..	419	$\frac{3}{2}H + \frac{1}{2}I$.....	(461)
CH^2Cl^2.	518	$3H + Cl$....	515	$2\left(\frac{3}{2}H\right) + \frac{2}{3}Cl$...	375
CH^3Cl..	414	$6H + \frac{1}{2}Cl$..	402	$3\left(\frac{3}{2}H\right) + \frac{1}{3}Cl$...	283
COS...	378	$\frac{1}{4}S + \frac{2}{3}O$...	378	$\frac{1}{4}S + O$......	430
H^2S....	373	$\frac{1}{4}S + 3H$...	371	$\frac{1}{4}S + 2\left(\frac{3}{2}H\right)$.	373
SO^2....	430	$\frac{1}{4}S + O$....	430	$\frac{1}{2}S + 2O$.....	860 (215)
SO^3....	606	$\frac{1}{3}S + \frac{3}{2}O$..	600	$\frac{3}{4}S + 3O$.....	1290 (322)

Pour HCl, la différence entre 324 temp. crit. observée et 187, somme des unités de valence dynam. doit correspondre à l'énergie développée par la combinaison de H et de Cl, qui se fait avec dégagement de chaleur (22 calories).

Pour HI on ne connaît pas l'unité de valence dynam. de I, mais la formation de HI en partant des éléments a lieu avec absorption de chaleur (— 6 cal.). La somme des deux valences dynam. de H et de I doit être au moins égale à 423, ce qui donnerait 5/11 I pour l'unité de valence dynam. de I; nous avons adopté 1/2 I. On obtient ainsi le nombre 461, supérieur de 38 unités à 423, ce qui correspond à un phénomène endothermique.

Si l'on compare les temp. crit. de CH^2Cl^2 et de CH^3Cl, on constate que la substitution d'un H à un Cl double la répartition des H et diminue de moitié celle des Cl. Il semblerait à priori que l'adjonction à C d'atomes de H et de Cl ne devrait pas donner lieu à un dégagement de chaleur, et pourtant la comparaison des 2 colonnes montre qu'il doit s'en produire un. Les atomes de H et de Cl influent donc réciproquement les uns sur les autres et l'on voit que la valence dynam. est variable.

Pour COS la chaleur de formation est négative (— 3,1 cal.); cela s'accorde avec les nombres 378 et 430.

La formation de H^2S est légèrement exothermique. On conçoit donc que les nombres des deuxième et troisième colonnes soient à peu près les mêmes.

En admettant que pour SO^2 et SO^3 la combinaison de S et O se fasse avec échange de 4 et 6 valences, le remplacement par le même nombre d'unités de valences dynam. donne des nombres démesurément grands 860 et 1290, au lieu de nombres qui devraient être fort inférieurs à ceux des temp. crit. des 2 corps 430 et 606, leur formation à partir des éléments donnant lieu à un notable dégagement de chaleur (69,3 et 92 cal.). On en conclut que S et O, en se combinant ne mettent pas en œuvre les unités de valences dynam. tirées de leurs combinaisons avec le carbone. Il semble que ces unités doivent être réduites des trois quarts, ce qui donne $860 : 4 = 215$ et $1290 : 4 = 322$.

La différence entre les temp. crit. des 2 corps et ces 2 nombres représente l'énergie due à la combinaison de leurs éléments; $430 - 215 = 215$, $606 - 322 = 284$. Le rapport de ces 2 nombres $284 : 215$ est exactement le même que celui des chaleurs de formation $92 : 69,3 = 1,32$.

Nous avons admis implicitement que l'équation des gaz est valable à la temp. crit. Cette proposition se justifie ainsi. Nous avons en effet montré qu'entre le poids moléculaire M et les constantes crit. il existe la relation (1) :

$$M = A dc \frac{T_c}{P_c}$$

où A est une constante un peu supérieure à 22 unités, et qui ne

(1) *J. ch. phys.* (4), t. 11, p. 590.

varie que légèrement suivant les séries des corps, hydrocarbures, alcools, éthers, dérivés chlorés et sulfurés, gaz simples et composés, etc.

Or, l'équation des gaz peut se mettre sous la forme :

$$P_c \frac{M}{d_c} = RT_c$$

On voit donc qu'il y a identité entre la constante A et celle des gaz R.

Ce point établi, on pourra énoncer les conclusions suivantes :

1° A la temp. crit. l'énergie cinétique d'une molécule composée est une fonction linéaire de celle des atomes constituants, à leurs temp. crit. respectives.

2° Dans les corps composés les atomes en présence s'influencent réciproquement et leurs valences dynam. se trouvent modifiées. La valence dynam. est donc une quantité variable.

3° La temp. crit. des corps composés, si l'on connaît la valence dynam. des atomes constituants, permet de prévoir le seus dans lequel s'effectuera la combinaison (endo ou exothermique).

N° 14. — Sur les variations avec la température des poids moléculaires des éléments chimiques ; par A. JOUNIAUX.

(9.1.1926.)

Arrivé au terme de cette étude sur les variations avec la température des poids moléculaires des éléments chimiques, il n'est peut-être pas sans intérêt de formuler les conclusions générales auxquelles nous avons été conduit et de préciser en même temps certains points sur lesquels nous sommes dès maintenant en mesure de porter notre attention.

Les résultats obtenus peuvent se classer de la manière suivante :

I. Entre des limites de température τ et θ, variables d'un élément à l'autre, mais définies pour chacun d'eux, le poids moléculaire est constant, indépendant de la température. Déterminé par des méthodes différentes, ce poids moléculaire y a été trouvé égal au poids atomique. Le point de fusion des éléments étudiés est compris entre ces limites de température τ et θ, en sorte que, à leur température de fusion, les molécules sont constituées par un seul atome. Nous avons constaté une exception à cette règle pour le Plomb, le Bismuth, le Mercure et l'Etain, dont les molécules sont polyatomiques à leur température de fusion.

Nous avions espéré trouver une confirmation de ces exceptions en la remarque suivante : On sait que, en général, la chaleur latente de vaporisation décroît régulièrement quand la température croît; cependant, pour quelques liquides, la chaleur latente de vaporisation passe par un maximum; or, ces liquides exceptionnels sont précisément constitués par des molécules associées. « La variation « anormale de leur chaleur latente de vaporisation provient donc « sans doute de ce que, dans cette chaleur latente, intervient un

« phénomène thermique concomitant de la variation du degré d'as-
« sociation à l'état liquide avec la température et on peut la consi-
« dérer comme un caractère des liquides à molécules associées (1). »

S'il paraît démontré que cette remarque s'applique à la vaporisation, il ne semble pas toutefois qu'elle soit extensible au phénomène de la fusion.

Bridgman (2) a déterminé, en fonction de la pression, les températures de fusion de certains éléments chimiques ainsi que leurs variations de volume par changement d'état. Avec les résultats de ses mesures, l'auteur calcule en fonction de la pression la chaleur latente de fusion L par la formule de Clapeyron, et voici les conclusions de ce travail :

Pour le *sodium* dont la molécule est certainement monoatomique aux températures des expériences, L passe par un minimum correspondant à une pression de 4000 kgr. environ par cmq., alors que pour le *potassium*, également monoatomique au moins dans les parages de 62°,5, la chaleur latente de fusion passe par un maximum correspondant sensiblement à la même pression de 4000 kgr. Pour le *bismuth*, L diminue constamment lorsque la pression augmente de 1 à 12000 kgr., alors que pour le *mercure*, la chaleur latente de fusion augmente régulièrement dans les mêmes limites de pression : nous savons que les molécules de ces éléments sont condensées à leur température de fusion. Les variations de L avec la pression ne peuvent donc nous renseigner sur le degré d'association atomique au point de fusion.

Par contre, une confirmation très satisfaisante des exceptions signalées, nous a été fournie, tout au moins pour le mercure et le plomb, par l'extension que nous avons proposée récemment (3) de la règle de Trouton : $\frac{ML}{T} = K$, au phénomène de la fusion des métaux, extension que nous avons trouvée parfaitement justifiée sous la réserve que K est non une constante, mais une fonction de la température, fonction donnée par la formule :

$$\log K = \frac{0,8058}{T} - 0,28506 \log T + 1,20096$$

En particulier, pour le mercure :

$T = 234°,2$ D'où : $K = 3,38$

Et : $$M = \frac{KT}{L} = \frac{3,38 \times 234,2}{2,84} = 278,7$$

Pour le plomb :

$T = 600°,4$ D'où : $K = 2,57$

Et : $$M = \frac{2,57 \times 600,4}{5,37} = 287$$

(1) CH. MAURAIN, *Revue générale des Sciences*, 1910, t. **21**, p. 10.
(2) *Physic. Rev.* [N. S.], 1914, t. **3**, p. 127 et 1915, t. **6**, p. 1.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 513.

Ce sont sensiblement les valeurs que nous avons trouvées (soit 279,3 et 280 environ) des poids moléculaires de ces éléments à leurs points de fusion respectifs.

II. Pour toute température comprise entre t et τ, le poids moléculaire diminue lorsque la température croît. Nous avons pu mettre nettement ce fait en évidence pour le mercure, l'étain et le cuivre : lors de l'étude de ces métaux nous étions en mesure de faire subir aux résultats cryoscopiques toute correction nécessitée par la condensation particulière de la molécule du dissolvant.

Mais, dans nos travaux antérieurs sur l'antimoine, or, argent, zinc, cadmium, plomb, bismuth et thallium, il ne nous avait été possible que d'utiliser les rares données cryoscopiques et ébullioscopiques relatives à l'iode, seul dissolvant dont le poids moléculaire nous était bien connu à ses points de fusion et d'ébullition. Il nous a paru intéressant de combler cette lacune et nous allons indiquer les résultats fournis par la cryoscopie des métaux précités dans le mercure, le sodium et l'étain, métaux que nous avons choisis spécialement parce que leurs températures de fusion respectives nous permettent de jalonner régulièrement la zone thermique comprise entre les points de fusion et d'ébullition du mercure et de faire un raccord régulier avec la ligne $\tau\,\theta$.

Pour éviter des redites fastidieuses, nous allons grouper ces résultats en un tableau dans lequel nous indiquerons en face de l'élément dissous : dans la 1re colonne, les valeurs de $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ ou de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, suivant qu'il se précipite des cristaux mixtes ou du dissolvant pur, lors de la solidification des dissolutions étendues ; dans la 2e colonne, les valeurs de M calculées par la formule de Raoult-Van't Hoff.

1° *Cryoscopie dans le mercure.* Pour ce dissolvant, $T = 234°,2$ et : $L = 2^c,84$. Nous avons montré que son poids moléculaire était 279,3 au point de fusion. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 234,2 \times 234,2}{2,84 \left(\frac{C}{P}\right)_0} \times \frac{279,3}{200,6}$$

Zinc...............	2,86 (4)	187,8
Thallium..........	1,18 (5-6)	455,7

2° *Cryoscopie dans le sodium.* Avec ce solvant, $T = 371°$ et $L = 27^c,23$. La molécule de sodium étant monoatomique à 98° cen-

(4) Puschin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 36, p. 212.
(5) Kurnakow et Puschin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. 30, p. 105.
(6) Roos, *Zeit. anorg. Ch.*, 1916, t. 94, p. 361.

tigrades, on a :

$$M = \frac{0,02 \times 371 \times 371}{27,23 \left(\frac{C}{P}\right)_0}$$

Or................	0.50 (7-8-9)	202,1
Cadmium.........	0,828 (7)	122,1
Plomb............	0,28 (8)	361,0
Thallium..........	0,433 (7-5)	233,4

3° *Cryoscopie dans l'étain.* Ici, T = 505° et L = 14c,252. Nous avons montré que, à 232° centigrades, le poids moléculaire de l'étain est égal à 307. Donc :

$$M = \frac{0,02 \times 505 \times 505}{14,252 \left(\frac{C}{P}\right)_0} \times \frac{307}{118,7}$$

Or................	1,75 (10-11-12)	528,9
Argent............	3,24 (10-13-14)	285,5
Zinc..............	7,55 (10-16)	122,7
Cadmium.........	2,95 (10-11-18-19-23)	313,7
Plomb............	2,95 (18-19-20-21-22)	313,7
Bismuth...........	1,60 (10-17-18-19)	578,3
Thallium..........	1,65 (10-5-15)	560,9

Si on complète ces résultats avec ceux qui sont donnés par la cryoscopie et l'ébullioscopie dans l'iode, et par la tonométrie et l'ébullioscopie dans le mercure, nous formerons le tableau suivant, donnant les poids moléculaires des éléments étudiés, à des températures progressivement croissantes.

(7) Heycock et Neville, *Chem. Soc. trans.*, 1889, t. **55**, p. 669.
(8) Tammann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1889, t. **3**, p. 441.
(9) Mathewson, *Z. Métall.*, t. **1**, p. 85.
(10) Heycock et Neville, *Chem. Soc. trans.*, 1890, t. **57**, p. 377.
(11) Heycock et Neville, *Chem. Soc. trans.*, 1891, t. **59**, p. 936.
(12) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **46**, p. 60.
(13) Heycock et Neville, *Phil. trans. R. Soc.*, [A], 1897, t. **189**, p. 41.
(14) Pétrenko, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 204.
(15) Fuchs, *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. **107**, p. 308.
(16) Lorenz et Plumbridge, *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **83**, p. 229.
(17) Lepkowski, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **59**, p. 286.
(18) Kapp, *Inaugural dissertation.* Königsberg, 1901 et Drudes, *Ann. der Phys.*, 1901, t. **6**, p. 754.
(19) Stoffel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 138.
(20) Charpy, *Bull. Soc. Enc.*, 1901.
(21) Wiesengrund, *Wied. Ann.*, 1894, t. **52**, p. 777.
(22) Degens, *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **63**, p. 207.
(23) Lorenz et Plumbridge, *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. **83**, p. 236.

	— 38°,8	98°	114°	184°	232°	327°-313°	357°
Antimoine.....	»	»	317,6	219	»	»	105
Or............	»	202,1	»	»	528,9	208,7	206,8
Argent........	»	»	»	»	285,5	130,2	96-116
Zinc	187,8	»	»	»	122,7	»	66,3
Cadmium	»	122,1	»	»	313,7	111,2	114,1
Plomb..........	»	361	»	»	313,7	281,3	260
Bismuth........	»	»	»	362,4	578,3	252,2	248
Thallium	455,7	233,4	»	»	560,9	201,7	226,6

Dans leur ensemble, ces résultats numériques montrent bien que, aux basses températures, le poids moléculaire diminue lorsque la température croît et le lieu τd de ses variations thermiques tourne sa convexité vers l'axe des x.

Pour le zinc et le plomb cependant, la concavité est tournée vers l'axe des x ; nous expliquerons prochainement cette anomalie. Par ailleurs, on observe que la cryoscopie de l'or dans le sodium; du cadmium, du thallium et du bismuth dans l'étain, donne des nombres aberrants ne cadrant pas avec l'ensemble des autres déterminations. Nous essaierons de justifier ces anomalies cryoscopiques qui s'ajoutent à celles que nous avons déjà signalées lors de l'étude de l'étain et du cuivre.

III. Aux températures supérieures à θ, le poids moléculaire augmente lorsque la température croît. Si on représente graphiquement les résultats obtenus en portant les températures en abscisses et les poids moléculaires M en ordonnées, la courbe représentative du phénomène est θa.

A vrai dire, nous n'avons pu déterminer cette branche de courbe dans l'étude du mercure, de l'étain et du plomb, du sodium et du potassium, métaux dont la molécule conserve sa monoatomicité aux températures les plus élevées qui aient été atteintes dans les déterminations expérimentales faites à leur sujet.

Mais, si cette courbe θa n'est qu'amorcée avec l'argent, le cadmium et le zinc, nous l'avons nettement établie dans le cas de l'or, du bismuth, du cuivre, du thallium, de l'antimoine et du tellure.

Les lignes τd, $\tau\theta$ et θa partagent le plan en trois régions : la région A de polymérisation, la région B de dépolymérisation et la région C de faux équilibre. L'allure générale du phénomène se traduit par une courbe en forme de coupe qui illustre toutes les réactions endothermiques et, par analogie, nous sommes conduit à cette conclusion que la réaction constitutive de la molécule à partir des atomes s'accomplit avec absorption de chaleur; en d'autres termes, que les variations du poids moléculaire des éléments chimiques avec la température sont dues à une polymérisation atomique présentant ce caractère d'être endothermique. Ce fait, que nous avons déjà signalé à plusieurs reprises lors de l'étude particulièrede certains éléments, est donc dès maintenant généralisé dans le cadre,

bien entendu, de l'individualité physico-chimique inhérente à chacun d'entre eux.

La figure ci-après, que nous avons tracée en portant les températures centigrades en abscisses et les poids moléculaires en ordon-

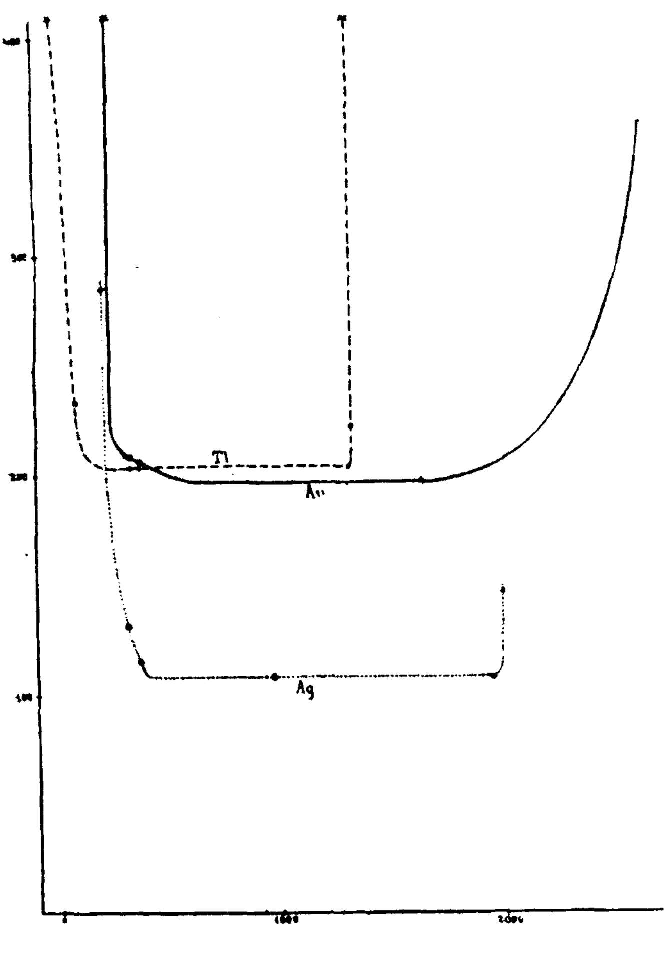


Fig. 1.

nées, synthétise l'ensemble des résultats obtenus pour le thallium, l'or et l'argent : le souci que nous avons eu de ne pas compliquer le graphique nous a conduit à cette sélection.

La réaction constitutive de la molécule à partir des atomes étant endothermique, nous devons nous demander si, au delà de θ, le poids moléculaire croît sans limite lorsque la température s'élève constamment.

Les résultats numériques que nous avons rappelés à propos du

tellure dont les poids moléculaires, calculés à partir des densités de vapeur expérimentales, sont :

260,7	à	1390°
263,0	à	1439°
264,5	entre	1750 et 1800°

laissent prévoir soit une constance du poids moléculaire à partir de 1750-1800°, soit l'existence d'un maximum dans ces limites de température. Cette seconde alternative est confirmée par les expériences de Wartenberg qui fixent à M la valeur 167 (moyenne de 5 déterminations) à 2070-2100°.

A ce même point de vue, les observations de la densité de vapeur du *thallium* démontrent que, au moins au delà de 1630°, le poids moléculaire décroît lorsque la température croît, comme l'indiquent les valeurs suivantes de M :

466,8	à	1636°
427,8	à	1650°
412,7	à	1728°

Ici encore, l'existence d'un maximum est confirmée par les expériences de Wartenberg qui, déterminant la densité de vapeurs de ce métal, en particulier, dans des vases en magnésie, trouve que : M = 223,5 (moyenne de 4 déterminations) à la température de 1320°. La molécule de thallium que nous avons montré être monoatomique à son point d'ébullition (1306°), subit donc par une élévation de température une condensation progressive : la vapeur est constituée par un mélange de molécules bi et triatomiques à 1636° ; le système éprouve ensuite une dissociation partielle et, à 1728°, il n'est plus constitué sensiblement que par des molécules biatomiques.

Dans son allure générale, ce phénomène est présenté également par le *bismuth* dont le poids moléculaire est :

244,5 à la température d'ébullition, soit 1420°
320,2 entre 1600 et 1700°
224 (moyenne de 4 déterminations de Wartenberg) à 2070°

Enfin, l'étude des densités de vapeur de l'*antimoine* conduit à des résultats particulièrement nets. Meyer et Mensching (24) avaient trouvé 12,32 pour valeur de la densité de vapeur à 1437°, ce qui correspondait à un poids moléculaire : $12,32 \times 28,97 = 356,9$. Biltz et Meyer (25) ont repris ces expériences et ont obtenu les résultats suivants :

à 1572°, $d = 10,743$, ce qui correspond à un poids moléculaire. 311,2
à 1640°, $d = 9,78$, — — . 283,3

(24) *Ann. chem. pharm. Lieb.*, 1887, t. 240, p. 317.
(25) *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 725.

Enfin, d'après Wartenberg, le poids moléculaire de l'antimoine serait 128 (moyenne de 4 déterminations) à 2070°.

Monoatomique au point d'ébullition, soit 1325°, la molécule d'antimoine est donc triatomique à 1437° et redevient à nouveau monoatomique vers 2100°; le poids moléculaire passe par un maximum vers 1400° centigrades.

Il faut remarquer que l'existence du maximum généralement observé, n'est pas en contradiction avec la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température de M. H. Le Châtelier et Van't Hoff.

Nous avons montré que les variations du poids moléculaire des

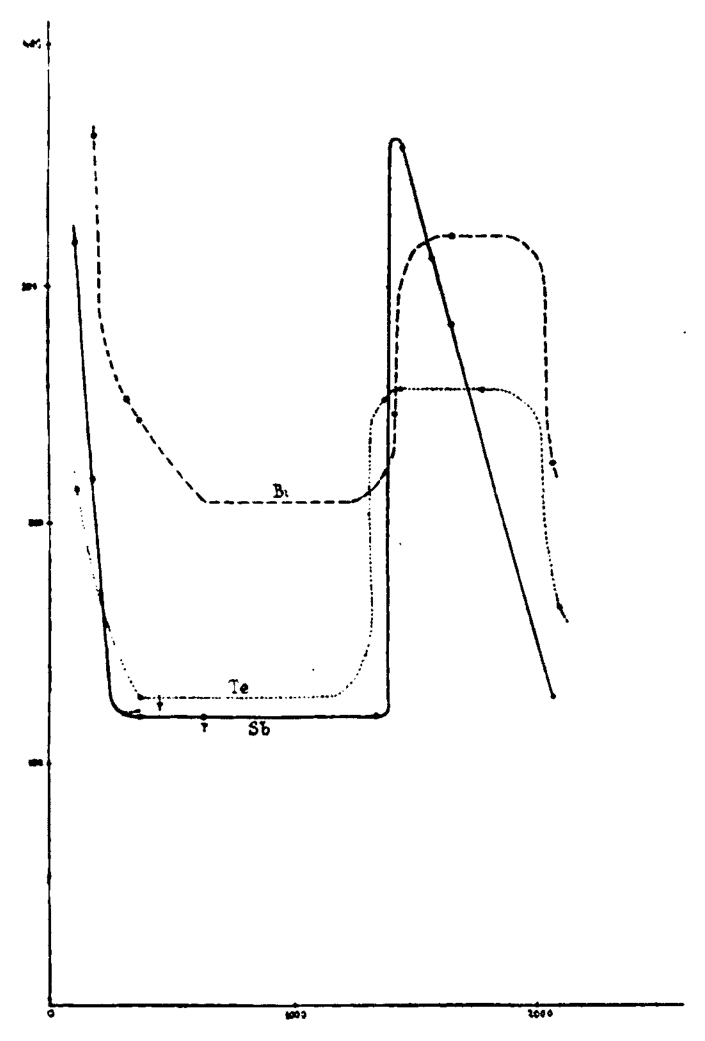


Fig. 2.

éléments chimiques avec la température étaient dues à une polymérisation atomique corrélative d'une absorption de chaleur. Or, les composés dits endothermiques ne présentent ce caractère que parce que leur chaleur de formation est évaluée à partir des molécules. Mais, si on fait intervenir la dissociation des molécules en atomes constituants et si on calcule la chaleur de formation de ces molécules à partir des atomes libérés, on observe que celle-ci est positive et d'ailleurs très grande. Les travaux de Cralts et Meyer, Permann et Atkinson, Pier, Budde, Langmuir, Niels Bjerrum, etc., ont montré qu'il en était effectivement ainsi non seulement pour tous les métalloïdes depuis le chlore jusqu'à l'antimoine et le bismuth, mais aussi pour les métaux étudiés comme l'argent et le mercure.

A partir d'une température suffisamment élevée pour que les molécules soient susceptibles d'éprouver un commencement de dissociation, la chaleur de formation, auparavant endothermique, deviendra donc exothermique; la courbe représentative du phénomène, qui d'abord montait de gauche à droite va maintenant descendre après avoir passé par un maximum.

Le graphique ci-dessus (*fig.* 2), construit avec les mêmes coordonnées que le précédent, montre l'allure générale des variations avec la température des poids moléculaires du bismuth, du tellure et de l'antimoine en particulier.

L'histoire des variations du poids moléculaire des éléments chimiques avec la température peut donc s'écrire ainsi : A toute température inférieure à t, aucune réaction ne se produit entre les atomes métalliques; aux températures comprises entre t et τ, le poids moléculaire diminue lorsque la température croît; entre les limites thermiques τ et θ, le poids moléculaire est constant et le plus

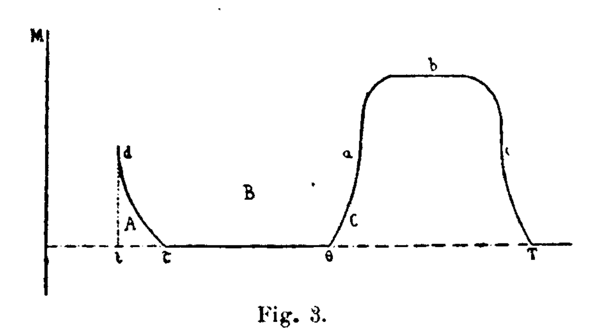


Fig. 3.

souvent égal au poids atomique; aux températures supérieures à θ, le poids moléculaire croît avec la température, puis passe par un maximum b au delà duquel la molécule formée se dissocie graduellement en atomes libres qui constituent seuls le système étudié au delà de T. Les molécules n'ont donc qu'une zone thermique de stabilité nettement limitée.

(Faculté des Sciences de Lille)

N° 15. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (VII); par L. MARCHLEWSKI et Mlle A. NOWOTNÓWNA.

(9.11.1925.)

Dans le présent travail nous présentons les résultats de nos recherches sur le coefficient d'extinction des acides aminés naturels, contenus dans les substances protéiqnes, ainsi que de la kératose, albumose qu'on obtient en traitant la laine par de l'hydroxyde de calcium. La méthode employée était la même que celle que nous avons appliquée au cours de nos travaux précédents (1). Des recherches qualitatives sur l'absorption par les acides aminés et les substances protéiques avaient déjà été exécutées par différents auteurs, en particulier par M. Dhéré (2) dont les résultats méritent d'être considérés comme bases de toutes les études nouvelles dans ce domaine d'investigation.

Nous avons étudié les acides aminés exclusivement dans des solutions aqueuses, afin de pouvoir comparer plus facilement leur absorption avec celle de substances protéiques qui sont des combinaisons de ces acides.

TABLEAU I. — *Glycocolle.*

a) Concentration : 0mol,2 pr litre, couche = 1 cm. Plaque 262.		b) Concentration : 0mol.1 par litre, couche = 2 cm Plaque 263.	Moyenne
x	λ	λ	λ
1.5	2218	2221	2220
1.4	2220	2224	2222
1.3	2227	2228	2228
1.2	2231	2234	2233
1.1	2237	2242	2239
1.0	2248	2251	2249
0.9	2256	2261	2259
0.8	2261	2268	2264
0.7	2272	2278	2275
0.6	2282	2287	2284
0.5	2293	2299	2296
0.4	2310	2311	2311
0.3	2323	2331	2327
0.2	2349	2352	2351
0.1	2421	2418	2419
0.0	2522	2542	2532

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925, p. 404.

(2) L'absorption des rayons ultra-violets par les albuminoïdes. Fribourg, 1909.

TABLEAU II. — d-*Alanine*.

a) Concentration : 1 mol. p^r litre, couche = 1 cm. Plaque 245.		*b*) Concentration : 0^mol,5 par litre couche = 2 cm. Plaque 247.	Moyenne
α	λ	λ	λ
1.5	2351	»	2351
1.4	2363	2355	2354
1.3	2373	2370	2371
1.2	2878	2373	2373
1.1	2389	2379	2384
1.0	2397	2381	2389
0.9	2407	2394	2400
0.8	2418	2408	2410
0.7	2431	2417	2429
0.6	2457	2441	2449
0.5	2493	2477	2485
0.4	2539	2529	2534
0.3	2612	2630	2621
0.2	2727	2820	2773
0.1	2891	3000	2945
0.0	3355	»	3355

TABLEAU III. — *Leucine*.

a) Concentration : 0^mol,1 par litre, couche = 1 cm. Plaque 248.		*b*) Concentration : 0^mol,05 par litre couche = 2 cm. Plaque 249.	Moyenne
α	λ	λ	λ
1.5	2347	2553	2350
1.4	2359	2361	2360
1.3	2368	2368	2368
1.2	2374	2374	2374
1.1	2382	2381	2382
1.0	2387	2387	2387
0.9	2392	2396	2394
0.8	2399	»	2399
0.7	2410	»	2410
0.6	2421	»	2421
0.5	2438	»	2438
0.4	2467	»	2467
0.3	2511	2513	2512
0.2	2526	2622	2624
0.1	2900	2908	2904
0.0	»	3442	3442

TABLEAU IV. — *Isoleucine.*

a) Concentration : 0^{gr},05 par lit., couche = 1 cm. Plaque 272.		b) Concentration : 0^{mol},025 par litre, couche = 2 cm. Plaque 273.	Moyenne
x	λ	λ	λ
1.5	2162	2162	2162
1.4	2173	2169	2171
1.3	2179	2177	2178
1.2	2186	2182	2184
1.1	2190	2189	2189
1.0	2198	2193	2196
0.9	2207	2200	2203
0.8	2214	2211	2213
0.7	2222	2217	2219
0.6	2236	2229	2233
0.5	2253	2243	2248
0.4	2277	2268	2272
0.3	2312	2308	2310
0.2	2372	2349	2361
0.1	2491	2511	2501
0.0	»	»	»

TABLEAU V. — *Acide aspartique.*

a) Concentration : 0^{gr},02 p^{r} litre, couche = 1 cm. Plaque 254.		b) Concentration : 0^{mol},01 par litre, *d* = 2 cm. Plaque 255.	Moyenne
x	λ	λ	λ
0.7	2172	2176	2174
0.6	2187	2192	2189
0.5	2199	2208	2204
0.4	2221	2224	2223
0.3	2240	2241	2242
0.2	2263	2263	2263
0.1	2287	2289	2288
0.0	2321	2318	2319

TABLEAU VI. — *Acide glutamique.*

a) Concentration : 0mol,02 par litre, $d = 1$ cm. Plaque 256.		b) Concentration : 0mol,01 par litre, $d = 2$ cm. Plaque 257.	Moyenne
α	λ	λ	λ
0.75	2193	2197	2195
0.70	2198	2198	2198
0.65	2202	2205	2204
0.60	2208	2210	2209
0.55	2213	2218	2216
0.50	2221	2228	2229
0.45	2228	2236	2232
0.40	2238	2244	2241
0.35	2246	2252	2249
0.30	2256	2261	2258
0.25	2262	2272	2267
0.20	2271	2282	2276
0.15	2279	2298	2288
0.10	2299	2311	2305
0.05	2320	2332	2326
0.00	2342	2370	2356

TABLEAU VII. — *Asparagine.*

a) Concentration : 0mol,04 par litre, $d = 1$ cm. Plaque 252.		b) Concentration : 0mol,02 par litre $d = 2$ cm. Plaque 253.	Moyenne
α	λ	λ	λ
1.3	2254	2256	2255
1.2	2262	2263	2263
1.1	2270	2269	2269
1.0	2278	2277	2278
0.9	2283	2282	2283
0.8	2292	2289	2290
0.7	2298	2293	2295
0.6	2303	2298	2301
0.5	2311	»	2311
0.4	2319	2219	2319
0.3	2330	2332	2331
0.2	2341	2388	2344
0.1	2360	2369	2364
0.0	2393	2432	2412

TABLEAU VIII. — *Cystine.*

a) Concentration : $0^{mol},01$ par litre $\frac{m}{25}$ NaOH, $d = 1$ cm. Plaque 266.		b) Concentration : $0^{mol},005$ par litre $\frac{m}{25}$ NaOH, $d = 1$ cm. Plaque 267.	Moyenne
x	λ	λ	λ
1.5	2270	2268	2269
1.4	2278	2271	2275
1.3	2287	2284	2286
1.2	2294	2298	2296
1.1	2308	2302	2305
0.0	2321	2311	2316
0.9	2337	2331	2334
0.8	2382	2354	2368
0.7	2521, 2467	2529, 2461	2525, 2464
0.6	2589	2605	2597
0.5	2641	2644	2643
0.4	2699	2691	2695
0.3	2750	2751	2751
0.2	2800	2789	2795
0.1	2855	2830	2842
0.0	2920	2930	2925

TABLEAU IX. — *Histidine, chlorhydrate.*

a) Concentration : $0^{mol},05$ par litre, $d = 1$ cm. Plaque 258.		b) Concentration : $0^{mol},025$ par litre $d = 2$ cm. Plâque 259.	Moyenne
x	λ	λ	λ
1.5	2361	2361	2361
1.4	2362	2362	2362
1.3	2363	2365	2364
1.2	2366	2368	2367
1.1	2368	2369	2368
1.0	2370	2370	2370
0.9	2371	2371	2371
0.8	2374	2373	2373
0.7	2379	2376	2377
0.6	2382	2379	2381
0.5	2387	2382	2384
0.4	2391	2388	2389
0.3	2398	2394	2396
0.2	2409	2408	2408
0.1	2431	2427	2429
0.0	2494	2489	2491

TABLEAU X. — *Phénylalanine.*

a) Concentration : 0^{mol},002 par litre, $d = 1$ cm. Plaque 270.		b) Concentration : 0^{mol},001 par litre $d = 2$ cm. Plaque 271.	Moyenne
α	λ	λ	λ
1.5	2203	2203	2203
1.4	2205	2204	2205
1.3	2207.	2206	2206
1.2	2208	2207	2207
1.1	2210	2209	2209
1.0	2211	2210	2211
0.9	2212	2212	2212
0.8	2214	2214	2214
0.7	2216	2217	2216
0.6	»	2219	2219
0.5	2217	2221	2219
0.4	2219	2224	2221
0.3	2223	2229	2226,
0.2	2232, 2502, 2597	2238, 2508, 2599	2235, 2505, 2598
0.1	2240, 2450, 2618	2249, 2452, 2658	2244, 2451, 2653
0.0	2270, 2370, 2687	2284, 2369, 2698	2277, 2369, 2693

TABLEAU XI. — *Tyrosine.*

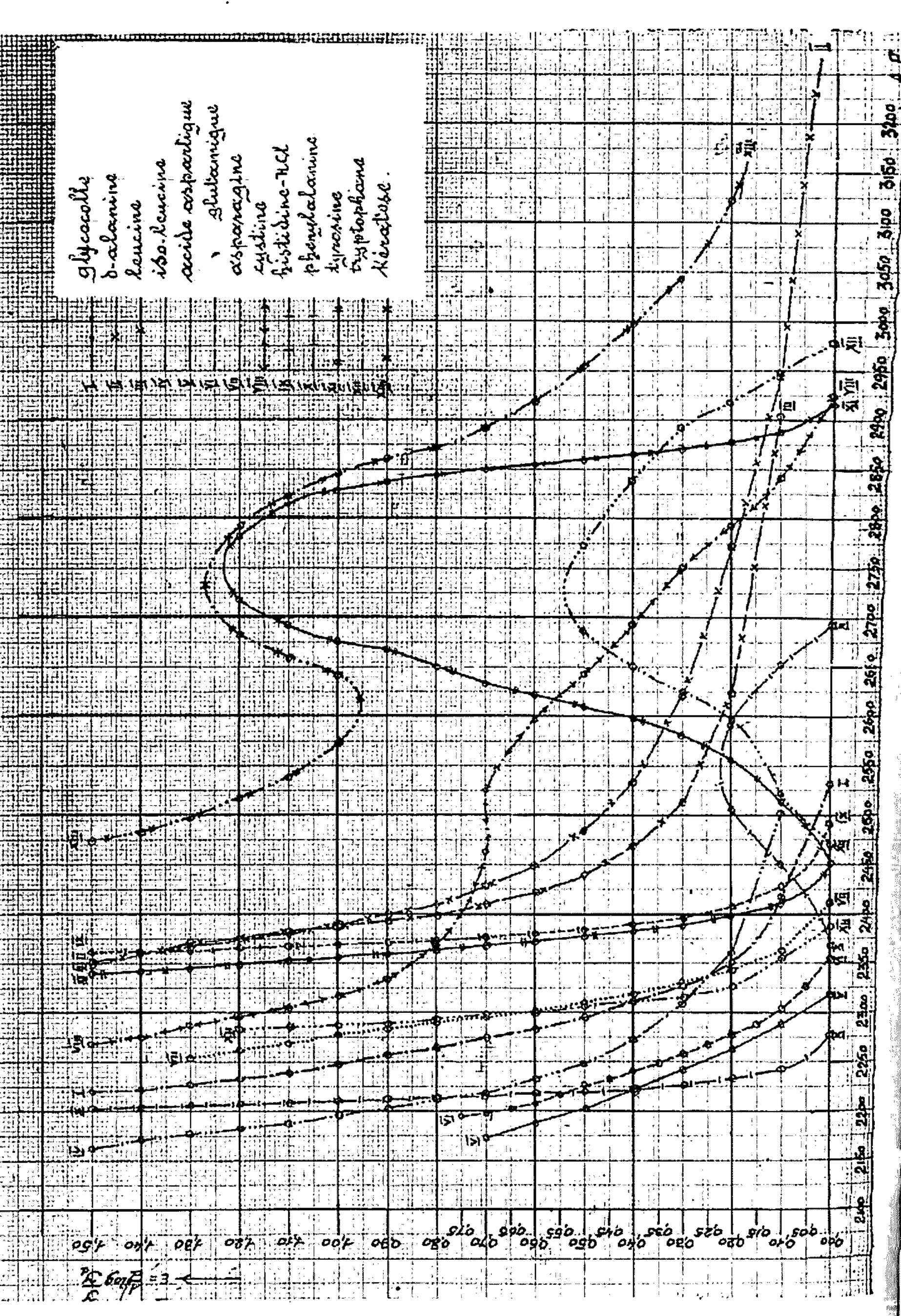
a) Concentration : 0^{mol},001 par litre, $d = 1$ cm. Plaque 250.		b) Concentration : 0^{mol},0005 par litre $d = 2$ cm. Plaque 251.	Moyenne
α	λ	λ	λ
1.5	2341	2340	2340
1.4	2343	2343	2343
1.3	2348	2345	2346
1.2	2352, 2722, 2776	2347, 2714, 2788	2349, 2718, 2782
1.1	2357, 2696, 2813	2351, 2688, 2821	2354, 2692, 2817
0.0	2359, 2674, 2824	2355, 2676, 2832	2357, 2675, 2828
0.9	2362, 2668, 2832	2361, 2669, 2843	2361, 2669, 2838
0.8	2364, 2652, 2841	2364, 2649, 2848	2364, 2650, 2844
0.7	2369, 2644, 2848	2369, 2625, 2853	2369, 2634, 2850
0.6	2372, 2632, 2851	2372, 2613, 2860	2372, 2622, 2855
0.5	2379, 2619, 2857	2377, 2601, 2862	2378, 2610, 2859
0.4	2384, 2609, 2862	2383, 2590, 2869	2383, 2599, 2865
0.3	2389, 2582, 2867	2388, 2578, 2873	2389, 2580, 2870
0.2	2397, 2554, 2872	2398, 2559, 2882	2398, 2556, 2877
0.1	2408, 2512, 2886	2412, 2516, 2889	2410, 2514, 2888
0.0	• 2452, 2918	» » 2920	» 2452, 2919

TABLEAU XII. — *Tryptophane.*

a) Concentration : 0mol,0001 par litre, $d = 1$ cm. Plaque 264.		b) Concentration : 0mol,0,00005 pr litre, $d = 2$ cm. Plaque 265.	Moyenne
x	λ	λ	λ
1.2	2282	2280	2281
1.1	2283	2287	2285
1.0	2283	2288	2286
0.9	2285	2291	2288
0.8	2291	2294	2293
0.7	2298	2295	2297
0.6	2301	2298	2299
0.5	2308, 2685, 2770	2304, » 2777	2306, 2685, 2774
0.4	2313, 2650, 2837	2308, 2652, 2841	2311, 2651, 2839
0.3	2321, 2629, 2896	2309, 2621, 2890	2315, 2625, 2893
0.2	2333, 2589, 2924	2320, 2588, 2911	2326, 2589, 2917
0.1	2356, 2522, 2953	2353, 2521, 2940	2355, 2522, 2946
0.0	2380, 2470, 2989	2392, 2470, 2965	2386, 2470, 2977

TABLEAU XIII. — *Kératose.*

a) Concentration : 1 gr. par litre, $d = 1$ cm. Plaque 274.		b) Concentration : 0gr,5 par litre, $d = 0$cm,5. Plaque 275.
x	λ	λ
1.5	2474,	2371
1.4	2483,	2382
1.3	2498,	2387
1.2	2519, 2683, 2794	2398
1.1	2539, 2660, 2823	2407
1.0	2574, 2642, 2847	2417
0.9	2861	2432
0.8	2871	2451
0.7	2892	2476
0.6	2918	2498, 2702, 2780
0.5	2955	2531, 2678, 2835
0.4	2998	2568, 2661, 2878
0.3	3041	2918
0.2	3122	2951
0.1	3331	3089
0.0	3819	3451


glycocolle
d-alanine
leucine
iso-leucine
acide aspartique
" glutamique
asparagine
cystine
histidine-HCl
phenylalanine
tyrosine
tryptophane
kératose.
2100
2150
2200
2250
2300
2350
2400
2450
2500
2550
2600
2650
2700
2750
2800
2850
2900
2950
3000
3050
3100
3150
3200
A.U.
1,50
1,40
1,30
1,20
1,10
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00

Il faudrait encore faire des recherches sur un nombre sensiblement plus grand d'acides aminés; néanmoins les résultats obtenus jusqu'à présent suffisent à nous apprendre que les substances protéiques devraient donner les bandes d'absorption caractéristiques dues à la présence d'acides aminés aromatiques. En effet, les recherches entreprises sur la kératose, substance qu'on obtient en traitant la laine par l'hydroxyde de calcium, nous font voir des bandes d'absorption qu'il est possible de coordonner à celles de la tyrosine et du tryptophane, que contient la molécule de kératose.

La figure ci-contre montre les courbes d'absorption d'après les coefficients d'absorption pour les différentes longueurs d'ondes.

N° 16. — Thermochimie du glucinium; par M. C. MATIGNON et Mlle G. MARCHAL

(1.2.1925).

La physionomie d'un métal peut être définie avec une certaine précision par la connaissance des chaleurs de formation de ses principaux composés. Cette connaissance permet, en effet, de déterminer l'effet thermique des réactions et d'étudier a priori la statique de ces réactions, statique qui, comme on le sait, est caractérisée essentiellement par l'énergie thermique.

Dans le but d'avoir à notre disposition un guide théorique pour l'étude des composés du glucinium, nous avons été conduits à compléter les données thermiques, connues jusqu'ici, relatives à ce métal et à ses dérivés.

Pollok a effectué en 1904 (1) une première étude thermique du glucinium. Le métal était préparé par réduction du chlorure anhydre avec le sodium; on obtenait ainsi un mélange de glucine et de glucinium contenant environ 60 0/0 de métal. On effectuait au sein du calorimètre la dissolution du métal dans une solution chlorhydrique, le gaz hydrogène recueilli permettait de déterminer la quantité de métal dissous. Dans cette opération, Pollok a obtenu comme chaleur de formation pour le chlorure de glucinium dissous la valeur $199^{cal},5$. En déterminant ensuite la chaleur de dissolution du chlorure anhydre $+ 44^{cal},5$, il en a déduit pour la chaleur de formation du chlorure anhydre une valeur de 155 cal.

Les conditions dans lesquelles Pollok effectuait ses opérations calorimétriques paraissent sujet à critiques, de telle sorte que les nombres précédents doivent être admis sous réserve.

Thomsen (2) et Petersen (3) avaient déjà déterminé la chaleur de neutralisation de la glucine précipitée, avec des solutions clorhydrique et fluorhydrique étendues :

$$GlO_{préc.} + 2HCl_{diss.} = GlCl^2_{diss.} + H^2O + 13^{Cal},6 \text{ (Th.)}$$
$$GlO_{préc.} + 2HF_{diss.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 19^{Cal},7 \text{ (Pet.)}$$

(1) *J. Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 603-611.
(2) *Therm. Unters.*, t. 1.
(3) *Zeit. phys. chem.*, 1890, t. 5, p. 203.

Toutefois, l'état de cette glucine précipitée n'était défini ni par l'un ni par l'autre expérimentateur et rien n'était spécifié sur les conditions de la dessiccation et l'état d'hydratation de la glucine avec laquelle on avait opéré.

Mulert (1) a déterminé aussi la chaleur de dissolution de la glucine précipitée $Gl(OH)^2$ dans une solution fluorhydrique à 20 0/0, il a trouvé $20^{cal},47$:

$$GlO_{préc.} + 2HF_{diss.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 20^{Cal},47$$

Plus récemment, MM. Copaux et Ch. Philipps (2) ont mesuré la chaleur de formation de la glucine en utilisant une excellente méthode. Ils ont effectué successivement dans le calorimètre la dissolution du glucinium et celle de la glucine anhydre dans une solution fluorhydrique concentrée à 30 0/0 d'acide. Ils avaient d'abord donné les chaleurs de dissolutions suivantes :

$$GlO + 26^{Cal},5 \qquad Gl + 109^{Cal},0$$

d'où ils déduisaient $151^{cal},5$ pour la chaleur de formation de la glucine anhydre.

En opéraut dans les mêmes conditions avec le calcium et la chaux, ils avaient obtenu 160 cal. pour la chaleur de formation de la chaux.

L'écart considérable entre ce chiffre de 160 cal. et celui de 152 cal. donné par MM. Güntz et Bassett (3) avait attiré mon attention; aussi avais-je signalé cet écart à M. Güntz en le priant d'en rechercher la cause. MM. Güntz et Benoît (4) se plaçant dans les conditions les plus favorables effectuèrent une nouvelle mesure de la chaleur de formation et retrouvèrent très sensiblement la première valeur, soit $152^{cal},3$.

C'est alors que M. Güntz attira l'attention de MM. Copaux et Philipps sur une correction qui avait été oubliée dans leurs calculs, correction qui modifiait ainsi les nombres précédents :

$$GlO + 20^{Cal},1 \qquad Gl + 82^{Cal},2$$

et ramenait la chaleur d'oxydation du calcium à une valeur voisine de celle obtenue par M. Güntz et ses élèves, et conduisait pour celle du glucinium à $131^{cal},3$.

MM, Copaux et Philipps s'étaient surtout préoccupés d'obtenir l'ordre de grandeur de cette quantité plutôt que de la déterminer avec toute la précision possible.

Dans l'intervalle MM. Mielenz et Wartenberg (5) avaient effectué la mesure de la chaleur de formation, à la fois du chlorure anhydre et de celle de l'oxyde; la première par chloruration directe du métal, la deuxième par combustion dans la bombe calorimétrique.

(1) *Zeit. an. chem.*, 1912, t. 75, p. 198.
(2) *C. R.*, 1923 t. 176, p. 579.
(3) *C. R.*, 1905, t. 140, p. 864.
(4) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 220.
(5) *Zeit an. Chem.*, 1921, p. 267.

Cette dernière méthode est d'une application délicate, car le métal ne brûle jamais complètement, et il convient de déterminer le résidu par une attaque à l'acide et dosage de l'hydrogène.

Voici les valeurs obtenues par ces expérimentateurs :

$$Gl + O = GlO + 135^{Cal},9$$
$$Gl + Cl^2 = GlCl^2 + 112^{Cal},6$$

On constate pour le chlorure de glucinium un écart considérable de $42^{cal},1$ entre la valeur précédente $112^{cal},6$ et celle de Pollok 155 cal. Nous trouvons une différence beaucoup plus petite, mais non négligeable, entre la chaleur de combustion du glucinium : $131^{cal},3$ (Copaux et Philips), $135^{cal},9$ (Mielenz et Wartenberg).

Dans leurs expériences calorimétriques MM. Copaux et Philipps ont admis 0.75 pour la chaleur spécifique de la solution fluorhydrique à 30 0/0 avec une erreur de 2 0/0. Mulert a déterminé la chaleur spécifique des solutions fluorhydriques de différentes concentrations, à l'aide d'une méthode électrique de haute précision. Cette chaleur spécifique qui varie linéairement avec la concentration prend la valeur 0.77 pour la solution à 30 0/0. En acceptant cette dernière valeur, on peut corriger la chaleur de formation de la glucine qui se trouve ainsi portée à $133^{cal},0$. En effet cette chaleur de formation est égale à la chaleur de dissolution du glucinium dans l'acide fluorhydrique Q augmentée de la chaleur de formation de l'eau, 69 cal., et diminuée de la chaleur de dissolution de la glucine dans la même solution fluorhydrique Q' :

$$Q + 69 - Q'$$

On en déduit que $Q - Q' = 131,3 - 69 = 62^{cal},3$. Cette valeur doit être augmentée sensiblement de $\frac{2}{75}$ soit $1^{cal},7$, ce qui porte bien à 133 cal. la chaleur de formation de la glucine, valeur qui se rapproche des 135^{cal}, obtenues par Mielenz et Wartenberg.

Comme je l'ai déjà dit, MM. Copaux et Philipps, ne se préoccupant que d'obtenir l'ordre de grandeur de la quantité cherchée, n'ont pas analysé leur métal et l'ont considéré comme pur. Eu fait, même en séparant le métal de la glucine qui l'accompagne toujours, par un excellent procédé de centrifugation, il parait bien difficile d'obtenir un métal rigoureusement pur. Cette remarque impose à la valeur précédente d'être une valeur inférieure à la valeur réelle. Il suffirait d'une teneur en corps inerte de 2.2 0/0 dans le glucinium pour faire coïncider les deux nombres. Quoi qu'il en soit cette considération a pour but de diminuer encore l'écart entre les chiffres représentant la même chaleur de formation.

Il faut ajouter, d'autre part, que Mielenz et Wartenberg ont opéré avec un mélange de glucinium et de glucine, le glucinium étant défini par la quantité d'hydrogène correspondante. Dans ce mélange pourrait exister un sous-oxyde dont la chaleur de formation devrait être un peu supérieure à celle de l'oxyde et alors la valeur trouvée par ces expérimentateurs serait inférieure à la chaleur d'oxydation de la glucine. En fait, on n'a jamais mis en évidence jusqu'ici l'existence de ce sous-oxyde; s'il existait et que sa chaleur de

formation se différencie sensiblement de celle de l'oxyde normal, son individualité serait d'autant plus accentuée et sa mise en évidence d'autant plus facile. Il semble qu'il ne faille rien retenir de cette hypothèse.

Nous nous sommes proposé de compléter la thermochimie du glucinium et de reprendre certaines déterminations, en variant les cycles thermiques de manière à nous rendre compte de la précision des valeurs obtenues et d'en vérifier l'exactitude.

C'est qu'en effet, la mesure précise de la chaleur dégagée dans une réaction est une opération souvent délicate et qui exige une certaine éducation dans la mise en œuvre des méthodes. L'écart entre les chaleurs de formation du chlorure de glucinium atteignant 38 0/0 en fournit un nouvel exemple frappant.

I. *Chaleur de dissolution de la glucine anhydre dans une solution fluorhydrique.*

La glucine sur laquelle nous avons opéré, a été préparée à partir du sulfate pur. Ce sel constitue, en effet, un excellent intermédiaire pour l'obtention des composés purs du glucinium. Il cristallise facilement, étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et sa forme cristalline indépendante empêche tout entraînement d'un autre sulfate par la formation de cristaux mixtes. Il constituera donc la matière première pour la préparation de tous les composés purs.

La calcination prolongée du sulfate, jusqu'à poids constant, fournit un oxyde pur. C'est la chaleur de formation de cet oxyde obtenu par calcination prolongée à haute température que nous introduirons dans tous nos calculs. Elle correspond à une forme de la glucine qui paraît bien définie.

Nous avons utilisé pour la dissolution, une solution fluorhydrique pure réglée exactement à 30 0/0, celle qui avait été employée par MM. Copaux et Philipps en vue de raccorder nos mesures à celles de ces savants.

La solution initiale, plus concentrée, est titrée par la soude en présence de phtaléine, le virage est alors très net. A cet effet, on en pèse un poids déterminé qu'on dilue et titre dans le calorimètre en platine lui-même. On ramène ensuite à 30 0/0 la solution primaire à l'aide d'opérations par pesées effectuées toujours dans le calorimètre. Cette solution à 30 0/0 d'après les mesures soignées effectuées par Mulert a une chaleur spécifique de 0.77.

Deux expériences de dissolution ont été faites en employant une glucine très porphyrisée et desséchée une dernière fois avant emploi. Voici les caractéristiques de ces deux déterminations :

	I	II
Poids de glucine dissous.........	$0^{gr},9712$	$0^{gr},3330$
Température de dissolution.......	17°	17°
Poids de la sol. fluorhydrique.....	402^{gr}	394^{gr}
Valeur en eau totale..............	315,8	309,4
Élévation de température.........	$+2^{\circ},872$	$+1^{\circ},004$
Durée de la dissolution.......	24′	14′
Chaleur dégagée...................	$897^{Cal},0$	$310^{Cal},0$
Chaleur moléculaire (M = 25).....	$23^{Cal},3$	$23^{Cal},29$

Nous obtenons ainsi l'équation thermique suivante :

$$GlO_{sol} + 2HF_{diss.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 23^{Cal},3$$

Nous devons des remerciements à M. Copaux qui a mis obligeamment à notre disposition un étui en or qui permet de protéger le réservoir du thermomètre contre l'action de l'acide fluorhydrique.

Depuis que ces mesures ont été effectuées (octobre 1924) nous avons, à l'instigation de M. Copaux, refait de nouvelles déterminations en opérant avec des glucines préparées par lui et calcinées à 1400°. Les résultats ont été les suivants :

	Cal
14-15°	23,47
14-15°	23,41
23°	22,4

Si nous ajoutons les valeurs obtenues par M. Copaux lui-même avec la même glucine (1) ainsi que la valeur ancienne de $23^{cal},3$, nous obtenons le tableau suivant qui nous donne les chaleurs de dissolution de la glucine en fonction de la température :

	Cal
14-15°	23,47
14-15°	23,41
17°	23,3
23°	22,20 (C)
23°	22,23 (C)
23°	22,4

De la comparaison des chiffres précédents, il semble ressortir nettement que la chaleur de dissolution varie avec la température et augmente quand celle-ci s'abaisse. Ce résultat n'est pas surprenant, car il s'agit ici de solutions très concentrées, une semblable variation ne se produirait pas avec les solutions très étendues généralement utilisées dans les déterminations thermochimiques.

Quoi qu'il en soit, pour raccorder la chaleur de formation de la glucine aux déterminations suivantes effectuées vers 17-18°, nous nous trouvons dans l'obligation de retenir la valeur de $23^{cal},3$ correspondant à ces températures.

Nous avons vainement essayé de trouver pour la glucine anhydre un autre dissolvant que l'acide fluorhydrique. Ni la soude concentrée, ni aucun des autres acides ne peuvent dissoudre rapidement à froid la glucine anhydre amenée à un état de division extrême.

II. *Chaleur de dissolution de la glucine anhydre précipitée $Gl(OH)^2$ dans une solution fluorhydrique.*

Cette glucine a été préparée par l'action d'un excès d'ammoniaque pur sur une solution chaude de sulfate de glucinium pur.

Le précipité est lavé jusqu'à disparition de toute trace d'ion sul-

(1) *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 550.

furique dans la solution. Après dessiccation à l'air, il est maintenu dans une étuve dont on élève progressivement la température jusqu'à 120°. Après trois jours de chauffe, le poids de l'oxyde reste pratiquement constant.

On a effectué l'analyse de cette glucine précipitée soit en achevant sa dessiccation par calcination, soit en opérant sur les produits de la dissolution d'un poids connu de cette même glucine, dans une solution chlorhydrique. La composition de cet hydrate correspond exactement à $GlO.1,14H^2O$.

Par exemple, 0gr,1811 calcinés au rouge laissent un résidu pesant 0gr,0994, correspondant à une perte de 82.19 0/0 à partir de la glucine anhydre et s'accordant avec la composition $GlO.1,14H^2O$. 0gr,4952 dissous dans une solution chlorhydrique, évaporés, transformés en sulfate et dosés sous forme de glucine anhydre ont donné 0gr,2714 de glucine correspondant encore à la composition $GlO.1,14H^2O$.

Cette glucine a été dissoute dans la solution fluorhydrique à 30 0/0, dans deux opérations consécutives :

	I	II
Poids d'hydrate dissous............ ...	0gr,5097	0gr,5081
Température de dissolution..........	16°	16°,5
Poids de la sol. fluorhydrique........	402gr	402gr
Valeur en eau totale................	315,8	315,8
Elévation de température	0°,720	0°,728
Durée de la dissolution	3'	4'
Chaleur dégagée.....................	221Cal,6	224Cal,0
Chaleur moléculaire	20Cal,2	20Cal,5

On obtient ainsi une moyenne de 20cal,35 :

$$GlO_{préc.} + 2HF_{diss.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 20^{Cal},35$$

Mulert a trouvé avec l'hydrate normal $Gl(OH)^2$ en employant une solution fluorhydrique à 20 0/0, une valeur presque identique 20cal,47. Dans toutes ces expériences le thermomètre a toujours été protégé par le tube en or mis aimablement à ma disposition par M. Copaux. Ce tube pesait 6gr,34. La dissolution était facilitée par l'emploi de l'écraseur en platine.

De la chaleur de dissolution des glucines anhydre et précipitée, il est facile de déduire la chaleur d'hydratation de la glucine :

$$GlO_{sol.} + H^2O_{liq.} = GlOH^2O_{sol.} + 2^{Cal},95$$

La valeur précédente est bien de l'ordre de grandeur à laquelle on doit s'attendre par analogie avec les chaleurs connues de l'hydration des oxydes. C'est ainsi que l'on a pour les oxydes comparables :

$$MnO + Aq = MnOAq + 4^{Cal},2$$
$$FeO + Aq = FeOAq + 3^{Cal},2$$
$$ZnO + Aq = ZnOAq + 2^{Cal},19$$

qui donnent une moyenne de 3cal,2 du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue avec la glucine.

J'ai déjà dit que Petersen avait déterminé la chaleur de dissolu-

tion de la glucine précipitée dans une solution fluorhydrique très étendue et qu'il avait obtenu une valeur de $19^{cal},7$.

Cette valeur diffère par $0^{cal},65$ de la valeur obtenue par nous en opérant au contraire avec une solution concentrée à 30 0/0. L'écart est d'ailleurs dans un sens contraire à celui qu'on pouvait prévoir en tenant compte du signe de la chaleur de dilution des solutions acides. Il faut en conclure que l'absorption de chaleur entraînée par la dilution correspond à la destruction d'un fluorhydrate de fluorure existant dans la solution à 30 0/0. Ce composé qui paraît formé avec une faible mise en jeu d'énergie, doit avoir une assez grande instabilité.

III. *Chaleur de dissolution de la glucine précipitée dans l'acide chlorhydrique.*

Nous avons déterminé la chaleur de dissolution de la même glucine hydratée dans une solution chlorhydrique, de manière à établir par là une liaison entre les chaleurs de formation de la glucine et du chlorure de glucinium.

L'opération s'effectue régulièrement et dans d'excellentes conditions de précision. Nous avons employé une solution normale d'acide chlorhydrique et avons effectué deux opérations.

	I	II
Poids de glucine dissous	$0^{gr},5032$	$0^{gr},4485$
Température de dissolution	15°	15°,5
Volume de la sol. chlorhydrique	500	500
Valeur en eau totale	506,4	506,4
Durée de la dissolution	2′	2′
Elévation de température	0°,302	0°,263
Chaleur dégagée	$152^{Cal},9$	$133^{Cal},2$
Chaleur moléculaire	$13^{Cal},8$	$13^{Cal},5$

On a donc :

$$GlO_{préc.} + 2HCl_{diss.} = GlCl^2_{diss.} + H^2O + 13^{Cal},65$$

Thomsen qui avait effectué la même neutralisation à partir d'une glucine précipitée non définie, a trouvé la même valeur que nous, soit $13^{Cal},6$.

Nous avons cru devoir reprendre cette détermination afin d'opérer avec la même glucine hydratée que nous avions utilisée pour la dissolution dans l'acide fluorhydrique.

Ces expériences établissent que notre glucine précipitée et celle de Thomsen ont la même énergie interne. Nous utiliserons plus loin ce résultat.

IV. *Relation entre les chaleurs de formation de la glucine anhydre et du chlorure de glucinium dissous.*

Nous avons établi par l'expérience les relations thermiques suivantes :

$$GlO_{sol.} + Aq_{liq.} = GlO_{préc.} + 2^{Cal},9$$

$$GlO_{préc.} + 2HCl_{diss.} = GlCl^2_{diss.} + H^2O + 13^{Cal},6$$

En appelant a la chaleur de formation de la glucine anhydre, il est facile d'exprimer la chaleur de formation du chlorure de glucinium dissous en fonction de a.

En tenant compte des chaleurs de formation suivantes :

$$H + Cl = HCl_{diss.} + 39^{Cal},4$$

$$H^2 + O = H^2O_{liq.} + 69^{Cal},0$$

et désignant par x et b les chaleurs de formation du chlorure de glucinium dissous et de la glucine précipitée, nous pouvons écrire les équations numériques suivantes :

$$a + 2^{Cal},9 = b$$

$$b + 78^{Cal},8 + 13^{Cal},6 = x + 69$$

qui, ajoutées membre à membre, nous donnent la relation cherchée :

$$x = a + 26^{Cal},3$$

V. *Chaleur de dissolution des sulfates de glucinium.*

Le sulfate de glucinium cristallise avec 4 molécules d'eau ; par déshydratation, nous avons préparé un deuxième hydrate $SO^4Gl.2H^2O$ ainsi que le sulfate anhydre.

Les deux sulfates hydratés se dissolvent assez rapidement dans l'eau, à condition qu'ils soient convenablement pulvérisés. Le sulfate anhydre, au contraire, ne s'hydrate que très lentement au contact de l'eau. Nous avons cherché vainement à catalyser cette addition d'eau par l'introduction d'ions oxhydriles de concentrations variées.

Pour obtenir un état final bien défini à partir du sel anhydre, nous avons dû opérer dans une solution de soude concentrée. La glucine isolée du sulfate se dissout dans la solution alcaline en constituant ainsi un état bien défini que nous avons utilisé dans d'autres réactions.

La lessive utilisée par nous contenait 111gr,85 de NaOH par litre, sa densité et sa chaleur spécifique étaient respectivement de 1.110 et 0.893.

Sulfate $SO^4Gl.4H^2O$. — Le snlfate quadrihydraté exige une porphyrisation extrêmement poussée pour obtenir une dissolution rapide

Nous avons dissous dans deux opérations successives 2gr,94 et 4gr,022 de sel dans 500 cc. d'eau, en opérant avec l'écraseur en platine. Après trois minutes, le phénomène thermique correspondant à la dissolution est complètement terminé.

Voici les résultats des deux opérations :

	I	II
Sel dissous	2gr,94	4gr,022
Masse en eau	506,2	506,2
Elévation de température	0°,049	0°,071
Chaleur mesurée	24Cal,8	35Cal,9
Chaleur moléculaire (M = 177,1)	1Cal,49	1Cal,58

On a donc :

$$SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 1^{Cal},5$$

pour une solution de concentration voisine de i molécule dans 25 litres.

Pollok et Thomsen ont chacun de leur côté, déjà effectué cette détermination et obtenu des valeurs respectives de $0^{cal},85$ et $1^{cal},1$, valeurs inférieures à la nôtre. Cet écart s'explique facilement par la petite élévation de température qui résulte de la dissolution. C'est ainsi que dans nos propres expériences, nous avons obtenu des variations de température de 49 et 71 millièmes de degré, valeurs qui ne peuvent être mesurées avec une certaine précision que si l'on utilise de bons thermomètres, et que si l'on opère dans des conditions où les corrections dues aux actions extérieures sont négligeables. Nous pouvons garantir l'exactitude du nombre précédent étant données les conditions de réalisation de nos déterminations.

Sulfate $SO^4Gl.2H^2O$. — Le sel à 4 molécules d'eau, chauffé à la température de 93° jusqu'à poids constant, nous a conduit au sel bihydraté. Dans ces conditions, les beaux cristaux de sulfate ordinaire perdent rapidement leur transparence tout en conservant leur forme primitive, c'est un bel exemple d'épigénie.

$6^{gr},1779$ ont perdu 1,2420 d'eau représentant 20,1 0/0 alors que la perte théorique est de 20,3. La dissolution est fort lente, si l'on n'opère pas avec un sel extrêmement divisé.

Nous avons effectué trois dissolutions au sein du calorimètre en opérant dans 500 centimètres cubes avec l'aide de l'écraseur.

Voici les données et résultats des trois déterminations :

	I	II	III
Sel dissous	$1^{gr},539$	$2^{gr},833$	$2^{gr},837$
Masse en eau	506,0	506,0	506,0
Durée de l'expérience	6′	8′	31′
Elévation de température	0°,175	0°,306	0°,326
Chaleur mesurée	$+89^{Cal},0$	$+154^{Cal},8$	$+164^{Cal},9$
Chaleur moléculaire	$8^{Cal},16$	$7^{Cal},8$	$8^{Cal},2$

Le sel employé dans la 3e expérience provenait d'une préparation différente des deux autres, il se dissolvait plus lentement.

La deuxième expérience fournit une quantité de chaleur qui n'est pas bien concordante avec les deux autres. Nous n'avons pas vu l'explication de ce désaccord. En attribuant la même valeur aux trois résultats, on obtient pour la chaleur de dissolution moléculaire, une moyenne de $+8^{cal},05$.

$$SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 8^{Cal},0$$

En comparant à la précédente, on en déduit :

$$SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 2H^2O_{liq.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 6^{Cal},5$$

$$SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 2H^2O_{vap.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 28^{Cal},3$$

C'est aux environs de 180° que la tension de dissociation d'un tel système doit atteindre la pression atmosphérique.

Sulfate anhydre. — Le sulfate à 2 H^2O chauffé jusqu'à 380° perd toute son eau d'hydratation. Il faut chauffer progressivement si l'on veut éviter qu'il ne décrépite ou mieux encore le pulvériser avant dessiccation.

On a trouvé une perte de 40,83 au lieu de 40,64 par suite de légères projections.

La dissolution a été effectuée dans la solution sodique à 111gr,85 par litre; on en a fait deux essais :

	I	II	III
Sel dissous	1gr,923	2gr,122	2gr,54
Solution sodique	500cc	500cc	500cc
Valeur en eau totale	501,8	501,8	501,8
Durée de la dissolution	6'	4'	6'
Elévation de température	+1°,257	+1°,381	1°,678
Chaleur dégagée	630Cal,7	692Cal,9	842Cal,0
Chaleur moléculaire (105,1)	+34Cal,5	+34Cal,3	34Cal,8

On a donc une moyenne de + 34cal,5 pour la chaleur de dissolution dans la soude :

$$SO^4Gl_{sol.} + nNaOH_{diss.} = SO^4Na^2_{diss.} + GlO_{diss.} + H^2O + (n-2)\,NaOH + 34^{Cal},5$$

En vue de relier les chaleurs de formation des deux sulfates anhydre et tétrahydraté, on a dissous ce dernier dans les mêmes conditions que le précédent de manière à réaliser un même état final. Deux expériences ont été faites :

	I	II
Sel dissous	3gr,303	3gr,304
Solution sodique	500cc	500cc
Valeur en eau totale	501,8	501,8
Durée de la dissolution	6'	7'
Elévation de température	+0°,652	+0°,647
Chaleur dégagée	327Cal,1	324Cal,6
Chaleur moléculaire	+17Cal,5	+17Cal,4

La chaleur de dissolution moléculaire dans la soude est donc de 17cal,45 :

$$SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + nNaOH_{diss.} = SO^4Na^2_{diss.} + 5H^2O + (n-2)\,NaOH + GlO_{diss.} + 17^{Cal},5$$

En comparant cette équation avec la précédente, on établit une relation entre les énergies internes des deux sulfates :

$$SO^4Gl_{sol.} + 4H^2O_{liq.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 17^{Cal},0$$

Nous pouvons de là déduire la chaleur de dissolution dans l'eau

du sulfate anhydre, quantité que nous n'avons pu mesurer directement :

$$SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 1^{Cal},5$$

$$SO^4Gl_{sol.} + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 18^{Cal},5$$

Enfin nous avons pour l'hydratation du sulfate anhydre avec formation du sel bihydraté :

$$SO^4Gl_{sol.} + 2H^2O_{liq.} = SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 10^{Cal},45$$

alors que la fixation des deux autres molécules ne dégage que $8^{Cal},0$.

VI. *Chaleurs de formation des sulfates de glucinium à partir de la glucine.*

Les données précédentes jointes à la chaleur de neutralisation de la glucine précipitée, chaleur autrefois déterminée par Thomsen, vont nous permettre de déterminer la chaleur de formation des sulfates de glucinium à partir de la glucine.

Nous faisons remarquer que nous pouvons utiliser la valeur de Thomsen puisque nous avons démontré antérieurement l'identité de notre glucine et de la glucine de Thomsen :

$$GlO_{préc.} + SO^4H^2_{diss.} = SO^4Gl_{diss.} + H^2O + 16^{Cal},5$$

ou encore à partir de la glucine anhydre, en tenant compte de la relation :

$$b = a + 2^{Cal},9$$

$$GlO_{sol.} + SO^4H^2_{diss.} = SO^4Gl_{diss.} + H^2O + 19^{Cal},4$$

Si nous appelons d la chaleur de formation du sulfate dissous, nous avons la relation numérique :

$$a + 210^{Cal},1 + 19^{Cal},4 = d + 69$$

en tenant compte des relations connues :

$$S + O^4 + H^2 + Aq = SO^4H^2_{diss.} + 210^{Cal},1$$

$$H^2 + O = H^2O_{liq.} + 69^{Cal}$$

On en déduit :

$$d = a + 160^{Cal},5$$

ou $$S + O^3 + GlO + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 160^{Cal},5$$

Comme la chaleur de dissolution du sulfate tétrahydraté a été trouvée égale à $+ 1^{Cal},5$, on peut transformer la relation précédente en la suivante :

$$S + O^3 + GlO + 4H^2O_{liq.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 159^{Cal},0$$

ou encore :

$$S + O^3 + GlO + 4H^2O_{sol.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 153^{Cal},4$$

Pour le sulfate à $2H^2O$, nous trouverons de même :

$$S + O^3 + GlO + 2H^2O_{liq.} = SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 150^{Cal},0$$

Enfin, nous aurons pour le sulfate anhydre :

$$S + O^3 + GlO_{sol.} = SO^4Gl_{sol.} + 142^{Cal},0$$

ou encore :

$$SO^3_{gaz.} + GlO_{sol.} = SO^4Gl_{sol.} + 50^{Cal},1$$

VII. *Nouvelles relations entre les chaleurs de formation de la glucine et du chlorure de glucinium.*

Nous avons trouvé précédemment :

$$GlCl^2_{diss.} = a + 26^{Cal},3$$

a étant la chaleur de formation de la glucine.

Nous allons chercher à obtenir cette même relation par une autre voie expérimentale. Si nous arrivons au même chiffre, nous aurons ainsi vérifié l'exactitude de la relation, ou plutôt nous aurons vérifié dans les deux modes de calcul, toutes les parties qui ne sont pas communes.

Dans ce but, nous avons relié le chlorure au sulfate par une double décomposition ; comme le sulfate est lui-même relié à la glucine, nous aurons ainsi une nouvelle relation entre les deux corps envisagés.

Pour obtenir ce résultat, nous avons décomposé dans le calorimètre, la solution de sulfate de glucine par une solution de chlorure de baryum exactement équivalente.

Nous avons opéré avec des solutions contenant une demi-molécule de sulfate de glucinium ou de chlorure de baryum par litre. L'opération était effectuée en versant 300 cc. de sulfate de glucinium dans 300 cc. de chlorure contenu dans le calorimètre.

Voici les caractéristiques des deux essais :

	I	II
Volume de la solut. SO^4Gl...........	300^{cc}	300^{cc}
Volume de la solut. $BaCl^2$............	300^{cc}	300^{cc}
Température de réaction.............	$20°,5$	$20°,5$
Durée de la réaction	4'	6'
Masse en eau totale..................	605,3	605,3
Elévation de température............	$1°,726$	$1°,730$
Chaleur dégagée......................	$1044^{Cal},7$	$1047^{Cal},1$
Chaleur moléculaire	$6^{Cal},96$	$6^{Cal},98$

$$SO^4Gl_{diss.} + BaCl^2_{diss.} = SO^4Ba_{préc.} + GlCl^2_{diss.} + 6^{Cal},97$$

$$S + O^3 + GlO_{sol.} + Aq = SO^3Gl_{diss.} + 160^{Cal},5$$

On en déduit en tenant compte des chaleurs de formation suivantes où α désigne la chaleur d'oxydation de la baryte :

$$BaCl^2_{diss.} = \alpha + 64^{Cal},9$$
$$SO^4Ba_{préc.} = \alpha + 206^{Cal}$$

et en appelant c la chaleur de formation de glucinium dissous :

$$c + \alpha + 64^{Cal},9 + 6^{Cal},97 = 206^{Cal} + \alpha + x$$
$$a + 160^{Cal},5 = c$$

Si l'on ajoute les deux équations membre à membre, on en déduit :

$$x = a + 26^{Cal},37$$

valeur qui concorde d'une façon remarquable avec celle que nous avons obtenue en nous appuyant sur des mesures effectuées sur des corps différents soit $26^{cal},3$.

VIII. *Chaleur de formation de l'azotate de glucinium dissous.*

Une double décomposition semblable effectuée à partir de l'azotate de baryum et du sulfate de glucinium nous a permis de rattacher la chaleur de formation de l'azotate à celle du sulfate.

Nous avons opéré comme précédemment avec des solutions équivalentes de sulfate et d'azotate. La solution de sulfate contenait $16^{gr},66$ de sulfate hydraté à $4H^2O$ par litre, la solution d'azotate lui était équivalente. On a fait deux expériences :

	I	II
Volume de la solut. de sulfate	300^{cc}	300^{cc}
Volume de la solut. d'azotate.........	300^{cc}	300^{cc}
Température de réaction.............	12°	12°
Masse en eau totale.................	604,4	604,4
Elévation de température............	0°,298	0°,292
Chaleur dégagée.....................	$180^{Cal},1$	$176^{Cal},7$
Chaleur moléculaire.................	$6^{Cal},37$	$6^{Cal},26$

On a donc la réaction :

$$(NO^3)^2Ba_{diss.} + SO^4Gl_{diss.} = SO^4Ba_{préc.} + (NO^3)^2Gl_{diss.} + 6^{Cal},3$$

qui jointe à l'équation thermique ;

$$S + O^3 + GlO_{sol.} + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 160^{Cal},5$$

et aux chaleurs de formation :

$$(NO^3)^2Ba_{diss.} = \alpha + 84^{Cal},5$$
$$SO^4Ba_{préc.} = \alpha + 206^{Cal}$$

permet de connaître la chaleur de formation du nitrate de glucinium dissous soit z :

$$6^{Cal},3 + \alpha + 84^{Cal},5 + c = \alpha + 206 + z$$
$$a + 160^{Cal},5 = c$$

En additionnant membre à membre :

$$z = a + 45^{Cal},3$$

$$N^2 + O^5 + GlO_{sol.} + Aq = (NO^3)^2Gl_{diss.} + 45^{Cal},3$$

IX. *Nouvelle relation entre les chaleurs de formation de la glucine et du chlorure de glucinium.*

Nous avons établi expérimentalement une nouvelle relation numérique entre les chaleurs de formation de la glucine et du chlorure de glucinium. Dans ce but, nous avons pris comme état final de liaison la solution de glucine dans la soude concentrée (111^{gr},85 au litre). On a fait agir cette solution sur une solution aqueuse de chlorure.

La solution de chlorure a été obtenue de la façon suivante : 6^{gr},446 de chlorure anhydre ont été placés sous une cloche en présence d'eau tiède, de manière à réaliser une hydratation progressive et à éviter une décomposition du sel, comme cela se produit quand on met brutalement en contact les deux corps. Après quelques jours, le chlorure formait une solution concentrée qu'on a diluée et amenée au volume de 600 cc. Abandonnée pendant 24 heures dans la salle de thermochimie, on en a effectué ensuite la décomposition par la solution de soude concentrée.

L'effet thermique est la somme de deux effets, d'une part dilution de la soude, d'autre part décomposition du chlorure par la soude avec formation d'une solution sodique de glucine et de chlorure de sodium.

En vue d'éliminer la part qui revient à la dilution de la soude, nous avons répété une opération semblable en faisant agir la soude au calorimètre non plus sur la solution étendue de chlorure mais sur un même volume d'eau et. dans les opérations effectuées avec le chlorure, nous avons retranché l'énergie correspondant à la dilution de la soude.

Chaque expérience comportait 300 cc. de la solution sodique et 300 cc. de la solution de chlorure contenant 3^{gr},22 de sel anhydre.

Voici les caractéristiques des deux expériences :

	I	II
Poids de chlorure en solution	3^{gr},22	3^{gr},22
Volume de la solut. de soude	300^{cc}	300^{cc}
Volume de la solut. de chlorure......	300^{cc}	300^{cc}
Température de la réaction	16°	16°
Masse en eau totale.................	602	602
Elévation de température	0°,625	0°,624
Abaissem. de temp. dû à la dilution..	0°,200	0°,200
Elévation de température totale......	0°,825	0°,824
Chaleur dégagée.....................	496^{Cal},6	496^{Cal},0
Chaleur moléculaire	12^{Cal},34	12^{Cal},33

On a obtenu un abaissement de température de 0°,200 dans deux

expériences semblables où l'on avait remplacé la solution de chlorure par un égal volume d'eau. On a donc ajouté ces 0°,200 à l'élévation de température pour éliminer le phénomène thermique dû à la dilution de la lessive sodique.

(1) $GlCl^2_{diss.} + nNaOH_{diss.} = GlO_{diss.} + 2NaCl_{diss.}$
$+ (n-2)\ NaOH + 12^{Cal},3$

En rapprochant l'équation précédente des suivantes, nous aurons établi une nouvelle relation numérique entre les énergies internes de la glucine et du chlorure de glucinium dissous :

(2) $SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + nNaOH_{diss.} = GlO_{diss.} + SO^4Na^2_{diss.}$
$+ (n-2)\ NaOH_{diss.} + 17^{Cal},5$

$GlO_{préc.} + SO^4H^2_{diss.} = SO^4Gl_{diss.} + H^2O + 16^{Cal},5$

que l'on peut transformer ainsi, en tenant compte des chaleurs d'hydratation de la glucine et de dissolution du sulfate tétrahydraté :

$GlO_{sol.} + SO^4H^2_{diss.} = SO^4Gl_{diss.} + H^2O + 19^{Cal},4$

(3) $GlO_{sol.} + SO^4H^2_{diss.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + H^2O + 17^{Cal},9$

Appelons toujours :

a la chaleur de formation de la glucine ;
x — — du chlorure dissous ;
b — — du sulfate $SO^4Gl.4H^2O$;
c — — de 2NaOH dissous ;
d — — de la glucine dissoute dans la soude.

Les équations thermiques (1), (2) et (3) nous fournissent trois relations numériques dans lesquelles on a adopté les chaleurs de formation suivantes :

$NaCl_{diss.} + 96^{Cal},6$

$SO^4Na^2_{diss.} + 328^{Cal},5$

$SO^4H^2_{diss.} + 210^{Cal},1$

$H^2O + 69^{Cal},0$

(4) $x + c + 12^{Cal},3 = d + 193^{Cal},2$

(5) $b + c + 17^{Cal},5 = d + 328^{Cal},5$

(6) $a + 210^{Cal},1 + 17^{Cal},9 = b + 69^{Cal},0$

En retranchant (5) de (4) on obtient :

$$x - b = -130^{Cal},1$$

Cette dernière équation combinée avec l'équation (6) nous donne la relation cherchée :

$$x = a + 28^{Cal},8$$

Nous avions trouvé précédemment :

$$x = a + 26^{Cal},3$$
$$x = a + 26^{Cal},37$$

Nous trouvons ici un écart de $2^{cal},5$ à $2^{cal},4$, écart qui n'est pas négligeable et que nous attribuons à l'incertitude de la détermination thermique correspondant à l'équation (1). Cette détermination comporte en effet des causes d'erreur.

Tout d'abord l'action de la soude sur la solution de chlorure nous a fourni pour la glucine un état final un peu différent de l'état correspondant aux expériences précédentes, puisque la concentration de la soude est réduite de moitié. Néanmoins il nous paraît que la différence d'énergie interne dans les deux états est insuffisante pour rendre compte d'un tel écart. Il faut plutôt chercher une explication dans un changement d'état éprouvé par la solution du chlorure, changement d'état qui est fonction du temps et de la concentration.

Dans tous les essais précédents où le chlorure est intervenu, ce dernier s'était formé au sein même du calorimètre en solution étendue ; action du chlorure de baryum sur le sulfate de glucinium, action de la solution chlorhydrique sur l'hydrate de glucine. Au contraire, dans notre dernière expérience, nous avons une solution faite à partir du sel anhydre. D'abord sous une forte concentration puis ensuite diluée et abandonnée pendant 24 heures.

Des expériences anciennes faites deux ans auparavant avec des solutions sur l'histoire desquelles nous n'avons plus de renseignements, nous ont fourni dans les mêmes conditions des nombres plus élevés $13^{cal},5$ et $14^{cal},0$. Avec ce dernier nombre, l'écart de $2^{cal},8$ serait ramené à $1^{cal},1$.

Nous avons bien essayé de dissoudre directement le sel anhydre dans la lessive de soude mais la réaction est si vive qu'il y a projection de lessive hors du calorimètre. Nous nous proposons de revenir sur ce point et d'étudier d'une façon systématique le vieillissement des solutions de chlorure de glucinium.

X. *Chaleur de dissolution du chlorure de glucinium anhydre.*

Nous connaissons avec précision, sans aucun doute, la relation numérique précédente $x = a + 26^{cal},3$. Si nous y ajoutions la chaleur de dissolution dans l'eau du chlorure anhydre, nous aurions relié ensemble cette fois les deux chaleurs de formation de la glucine et du chlorure tous deux anhydres.

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour effectuer la détermination de cette quantité de chaleur. Quand on projette le chlorure à la surface de l'eau du calorimètre, il y a surchauffe locale, vaporisation brusque d'un peu de liquide et hydrolyse d'une petite quantité de chlorure avec apparition d'un précipité blanc d'oxychlorure ou de glucine. La chaleur absorbée par ces phénomènes parasites a pour effet de fausser les résultats. C'est ainsi que Pollok a donné $44^{cal},5$ pour cette chaleur de dissolution, nous

avons nous-mêmes obtenu des chiffres variables d'une expérience à l'antre: $46^{cal},6$; $47^{cal},4$; ces nombres dépendent certainement des conditions de la chute. Pour éviter ces perturbations, nous avons placé le chlorure dans une ampoule de verre et brisé cette ampoule dans le dissolvant au milieu du calorimètre. Les premiers essais effectués en employant comme dissolvant notre solution de soude concentrée, n'ont pu aboutir au résultat cherché. A la rupture de l'ampoule, il se produit une réaction si vive que le dissolvant est projeté hors du calorimètre. Le remplacement de la soude par l'eau nous a enfin permis d'opérer dans d'excellentes conditions de précision. Le chlorure pesé est contenu dans une ampoule de verre à la surface de laquelle on a produit des parties concaves, pour en faciliter la rupture. L'ampoule est lestée par un léger serpentin de plomb.

Deux essais effectués dans de bonnes conditions nous ont fourni les valeurs concordantes $+51^{cal},1$ et $51^{cal},09$ soit $51^{cal},1$ présentant avec le chiffre de Pollok un écart de $5^{cal},6$:

	I	II
Poids de chlorure	$0^{gr},815$	$2^{gr},434$
Poids de l'ampoule	$3^{gr},75$	$3^{gr},833$
Poids du plomb	$45^{gr},8$	$58^{gr},5$
Volume de l'eau	500^{cc}	500^{cc}
Température de la réaction	18°	21°
Durée de la réaction	2′	3′
Masse en eau totale	508,6	509,0
Elévation de température	1°,025	3°,066
Chaleur dégagée	$521^{Cal},3$	$1560^{Cal},6$
Chaleur moléculaire	$51^{Cal},1$	$51^{Cal},1$

$$GlCl^2_{anhy.} + Aq = GlCl^2_{diss.} + 51^{Cal},1$$

Comme la chaleur de formation du sel hydraté est égale à celle de la glucine augmentée de $26^{cal},3$, celle du sel anhydre sera égale à la précédente diminée de $51^{cal},1$, soit donc :

$$a + 26,3\text{-}51,1 = a - 24^{Cal},8$$

Nous appelons l'atteution sur l'exactitude de cette valeur, elle dépend de la précédente $26^{cal},3$, valeur contrôlée et de la chaleur de dissolution du chlorure $+51^{cal},1$, chaleur que nous avons mesurée dans d'excellentes conditions de soins et de précision.

XI. *Discussion des valeurs thermiques, de MM. Mielenz et Wartenberg.*

Ces auteurs, à l'aide d'expériences soignées, mais avec un mode opératoire dont la précision peut laisser à désirer dans le cas de l'oxydation du glucinium, ont attribué à la glucine et au chlorure de glucinium les chaleurs de formation suivantes :

	Cal
$GlO_{anhy.}$	135,9
$GlCl^2_{anhy.}$	112,6

La différence entre les chaleurs de formation du chlorure et de la glucine a été trouvée, par nous, égale à $-24^{cal},8$ et nous considérons ce nombre comme très exact, par suite des vérifications dont il a été l'objet.

Avec les valeurs précédentes nous trouvons :

$$-23^{Cal},3$$

Ce qui entraîne un écart de $1^{cal},5$ avec notre valeur. Les auteurs indiquent, eux-mêmes, une erreur probable de $\pm$ 0,9 0/0 sur le chiffre de la glucine et de $\pm$ 0,4 0/0 sur celui du chlorure, soit de $\pm 1^{cal},2$ dans le premier cas et de $\pm 0^{cal},4$ dans le second, c'est-à-dire, que pour la différence nous pouvons prévoir un écart maximum de $\pm 1^{cal},6$. Nous avons trouvé un écart de $1^{cal},5$ qui rentre bien dans les limites assignées aux erreurs par les expérimentateurs eux-mêmes.

La méthode de la bombe calorimétrique, utilisée pour obtenir la chaleur de combustion du métal est évidemment celle qui a priori comporte le moins de précision en raison de la difficulté qu'on rencontre pour déterminer exactement le poids du métal qui a brûlé. C'est qu'en effet, le métal ne brûle jamais complètement, il reste des petits grains enrobés d'oxyde dont on doit, en fin d'expérience, mesurer la masse. On pulvérise le produit de la combustion pour libérer la surface du métal et on traite par l'acide chlorhydrique, le métal est dosé par le volume d'hydrogène recueilli. L'erreur commise dans une expérience soignée doit être nécessairement par défaut et par suite elle a pour conséquence d'entraîner pour la chaleur de combustion une erreur dans le même sens de telle sorte que la valeur obtenue doit être trop faible. De plus, le métal employé n'est pas pur, on utilise un mélange de glucinium et de glucine contenant 30 0/0 de glucine ou du moins se comportant comme tel avec l'acide chlorhydrique. Il se pourrait comme nous l'avons déjà dit, qu'une partie du mélange fût constituée par un sous-oxyde de glucinium, le glucinium actif de ce sous-oxyde aurait une chaleur de combustion inférieure à celle du métal libre, ce serait une deuxième raison pour obtenir une quantité de chaleur inférieure à la quantité de chaleur réelle.

MM. Copaux et Philipps, qui se sont surtout préoccupés d'obtenir l'ordre de grandeur de la chaleur d'oxydation du glucinium, ont donné $131^{cal},3$, nombre qui comme nous l'avons vu pourrait, après correction, être amené à 133 cal., valeur encore inférieure à la valeur mesurée par les savants allemands, mais nous avons vu que ce chiffre rectifié devait être considéré lui-même comme affecté d'une erreur par défaut.

La méthode de chloruration ne présente pas les inconvénients de la méthode d'oxydation, car la réaction est complète, elle est donc, à priori, plus précise comme MM. Mielenz et Wartenberg l'ont eux-mêmes reconnu par expérience. Aussi prendrons-nous provisoirement comme point de départ leur chaleur de formation du chlorure anhydre :

$$Gl + Cl^2 = GlCl^2 + 112^{cal},6$$

et nous déduirons de nos données expérimentales, la chaleur de ormation de la glucine soit $102,6 + 24,8 = 137^{cal},4$:

$$Gl + O = GlO + 137^{Cal},4$$

XII. *Chaleur de formation du fluorure de glucinium.*

Elle est facile à calculer à partir de la chaleur de dissolution de la glucine dans l'acide fluorhydrique :

$$GlO + 2HF_{diss.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 23^{Cal},3$$

En admettant $50^{cal},3$ pour la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique dissous, nous avons la relation :

$$137^{Cal},4 + 50,3 \times 2 + 23,3 = x + 69^{Cal}$$

$$x = 192^{Cal},3$$

Cette chaleur est relative à la formation du fluorure dissous dans une solution fluorhydrique à 30 0/0 ; avec le fluorure dissous en solution fluorhydrique étendue, ce nombre deviendra $191^{cal},7$, valeur que nous retiendrons puisqu'elle correspond à une chaleur de formation en solution étendue, chaleur qu'on a l'habitude d'inscrire dans les tables de données thermiques.

XIII. *Ensemble des données thermiques concernant le glucinium.*

Nous pourrons maintenant condenser dans une vue d'ensemble nos données thermochimiques sur le glucinium et ses composés. Nous rappelons que la glucine ayant servi de base à nos calculs est la glucine amorphe calcinée à haute température, et que nous avons admis provisoirement $112^{cal},6$ comme chaleur de formation du chlorure de glucinium. Toute modification de cette valeur entraînerait une correction correspondante pour chacune des données.

Chaleurs de formation.

$$Gl + O = GlO_{calciné} + 137^{Cal},4$$

$$Gl + O + H^2O_{liq.} = GlOH^2O_{sol.} + 140^{Cal},3$$

$$Gl + F^2 + Aq = GlF^2_{diss.} + 191^{Cal},7$$

$$Gl + Cl^2 = GlCl^2 + 112^{Cal},6$$

$$Gl + Cl^2 + Aq = GlCl^2_{diss.} + 163^{Cal},7$$

$$S + O^4 + Gl = SO^4Gl_{sol.} + 276^{Cal},9$$

$$S + O^4 + Gl + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 295^{Cal},4$$

$$S + O^4 + Gl + 2H^2O_{liq.} = SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 305^{Cal},85$$

$$S + O^4 + Gl + 4H^2O_{liq.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 312^{Cal},4$$

$$N^2 + 3O^2 + Gl + Aq = (NO^3)^2Gl_{diss.} + 182^{Cal},7$$

Chaleurs de dissolution dans l'eau.

$GlCl^2_{sol.} + Aq = GlCl^2_{diss.} + 51^{Cal},1$

$SO^4Gl + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 18^{Cal},5$

$SO^4Gl.2H^2O + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 8^{Cal},0$

$SO^4Gl.4H^2O + Aq = SO^4Gl_{diss.} + 1^{Cal},5$

Chaleurs d'hydratation.

$GlO_{sol.} + H^2O_{liq.} = GlOH^2O_{sol.} + 2^{Cal},9$

$SO^4Gl_{sol.} + 2H^2O_{liq.} = SO^4Gl.2H^2O_{sol.} + 10^{Cal},45$

$SO^4Gl_{sol.} + 4H^2O_{liq.} = SO^4Gl.4H^2O_{sol.} + 17^{Cal},0$

Chaleurs de neutralisatioh.

$SO^4H^2_{diss.} + GlO_{préc.} = SO^4Gl_{diss.} + H^2O + 16^{Cal},5$

$2HCl + GlO_{préc.} = GlCl^2_{diss.} + H^2O + 13^{Cal},65$

$2HF_{diss.} + GlO_{préc.} = GlF^2_{diss.} + H^2O + 19^{Cal},7$

$2NO^3H_{diss.} + GlO_{préc.} = (NO^3)^2Gl_{diss.} + H^2O + 13^{Cal},8$

XIV. *Conséquences des données thermiques.*

L'examen des données thermiques précédentes permet de déduire un grand nombre de conséquences, nous nous contenterons d'en dégager quelques-unes :

Propriétés réductrices et stabilité du métal. Ces propriétés sont en relation avec la chaleur d'oxydation du métal. Dans la liste des chaleurs de formation des oxydes, le glucinium se range comme l'indique le tableau situé plus loin, qui donne la quantité de chaleur dégagée par la fixation d'un atome-gramme d'oxygène sur le métal.

Le glucinium a un potentiel d'oxydation qui est du même ordre de grandeur que celui du baryum et notablement supérieur à celui du sodium, c'est donc un métal qui devrait théoriquement se combiner facilement à l'oxygène et décomposer l'eau comme le font la plupart des métaux précédents. Mais l'expérience nous a montré dans le cas de l'aluminium, par exemple, que cette tendance à l'oxydation peut être arrêtée par des phénomènes secondaires et qu'un métal aussi oxydable que l'aluminium constitue cependant un métal usuel qui résiste pratiquement à l'action de l'oxygène de l'air et à l'action de l'eau. Nous connaissons la cause de cette anomalie, l'aluminium s'oxyde bien comme le laisse prévoir son haut potentiel d'oxydation, mais il a la propriété de former un oxyde qui se présente sous la forme d'une couche mince sans solution de continuité, imperméable à l'oxygène, de telle sorte que ce métal, exposé à l'air, s'enveloppe de suite d'une mince couche protectrice qui le sépare de l'air et par suite arrête toute oxydation.

Cette même couche intervient aussi pour arrêter à la température ordinaire l'action de l'eau et de certains acides comme l'acide azotique.

Le glucinium devrait aussi s'oxyder à l'air et décomposer l'eau, à moins que quelque particularité ne vienne arrêter la réaction commencée. En fait le glucinium paraît participer, au moins dans une certaine mesure, des propriétés de l'aluminium; il se forme aussi une couche protectrice, peut être moins solide et plus fragile que celle formée par l'alumine. On sait la difficulté que l'on rencontre pour réunir par fusion des globules d'aluminium par suite du verni superficiel qui isole les globules les uns des autres et s'oppose à leur union. Le même phénomène a été constaté par MM. Fichter et Jablczynski avec le glucinium (1). Les mêmes savants ont reconnu également que le glucinium pouvait remplacer l'aluminium dans les soupapes électriques dont le fonctionnement repose précisément sur l'existence de cette couche.

Le glucinium, grâce à cette propriété, n'est donc pas exclu des applications en tant que métal et pourra se comporter dans la pratique, si ce n'est comme l'aluminium, peut être comme le magnésium; en tout cas son intervention dans les alliages à petite dose peut être intéressante, le métal dissous sous la forme de cristaux mixtes pouvant présenter encore une plus grande résistance pratique à l'oxydation.

Toutes ces réserves s'appliquent, bien entendu, au métal placé dans les conditions de température ambiante; il n'est pas douteux d'autre part qu'à température élevée le métal ne pourra échapper au déterminisme imposé à son évolution chimique par son haut potentiel d'oxydation et qu'il constituera par conséquent un métal très réducteur.

Pour prévoir les propriétés réductrices du métal, nous devons faire intervenir à la fois la chaleur de formation de l'oxyde, la température de fusion et, surtout, le degré de volatilité du métal (2). Le glucinium fond à 1280° alors que l'aluminium fond à 658°. les deux métaux ne sont pas volatils aux températures de la pratique courante des opérations chimiques et métallurgiques, ils sont comparables au point de vue volatilité, le glucinium étant sans doute encore moins volatil qne l'aluminium. Cette non volatilité aux températures de nos réactions habituelles aura pour effet de renforcer encore les propriétés réductrices et, par exemple, de rendre le glucinium réducteur de la magnésie, propriété prévue et démontré par l'un de nous (3) pour l'aluminium et qui a donné le principe d'une nouvelle méthode de préparation du magnésium, actuellement appliquée aux Etats-Unis.

Les réactions se font mieux avec les corps fondus qu'avec les corps solides, de telle sorte qu'il faudra sans doute une température plus élevée pour provoquer les réactions du glucinium que

(1) *D. ch. G.*, 1913, p. 1604.

(2) C. MATIGNON, La loi de volatilité, *Bull. Soc. chim.* [4], 1925, t. 37, p. 548.

(3) C. MATIGNON, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1157.

celles de l'aluminium, à moins que le métal ne soit employé à l'état divisé.

De tout ceci, il résulte que le glucinium, comparable comme volatilité à l'aluminium et doué d'un potentiel d'oxydation un peu plus élevé que celui de l'aluminium, aura des propriétés réductrices au moins égales à celles de l'aluminium. Avec le glucinium pourront être réalisés les réductions des oxydes comme avec l'aluminium, les réactions seront encore plus exothermiques et, d'autre part, la glucine est réfractaire comme l'alumine. Tous les oxydes alcalins, les oxydes de chrome, de manganèse et a fortiori tous ceux dont la chaleur d'oxydation est moindre, seront réduits par le glucinium. La baryte et la strontiane seront également réduites et, dans ce dernier cas, grâce à la volatilité du métal alcalino-terreux. La magnésie, comme je l'ai déjà dit, réduite par l'aluminium le sera a fortiori par le glucinium, fait déjà constaté d'ailleurs par M. Fichter.

Les oxydes de lanthane, de néodyme, si leurs chaleurs de formation sont bien exactes, ne seront pas réduits au-dessous de 1300° par le glucinium, car ces métaux ne sont pas volatils. La chaux, malgré le grand excès de 15 cal., présenté par sa chaleur de formation sera réduite au-dessous de 1300° par le glucinium grâce à la volatilité du métal.

Action comparée de l'oxygène et du chlore. Il est intéressant de comparer les chaleurs de formation des oxydes et des composés halogénés, les chlorures par exemple. Cette comparaison nous renseigne de suite sur l'allure métallique ou métalloïdique de l'élément dans ses différents composés :

	O	Cl^2
	Cal	Cal
Calcium	152,7	191,1
Lanthane	148,2	175,3
Néodyme	145,0	166,3
Magnésium	144,0	151,8
Lithium	143,0	194,0
Strontium	141,8	195,7
Praséodyme	137,8	»
Glucinium	137,4	112,6
Baryum	134,0	197,7
Aluminium	130,0	108,0
Cérium	112,0	»
Sodium	100,7	197.0

Alors que pour tous les métaux les mieux caractérisés, c'est-à-dire ceux qui donnent naissance à une base puissante, la chaleur de formation du chlorure l'emporte sur celle de l'oxyde et cela d'autant plus que l'allure métallique est plus accentuée, nous voyons au contraire l'aluminium et le glucinium se distinguer dans le tableau précédent, par une chaleur de formation des chlorures inférieure à celle des oxydes. Dans l'échelle des chlorures, ces métaux sont moins avantagés que dans celle des oxydes.

Il y a plus, ces chlorures à chaleur de formation moindre sont volatils et cette volatilité, comme nous allons le voir, nuit à leur formation.

Discutons comparativement l'action du gaz chlorhydrique sur la baryte et la glucine. Nous avons :

$$BaO_{sol.} + 2HCl_{gaz.} = BaCl^2_{sol.} + H^2O_{gaz.} + 77^{Cal},8$$

$$GlO + 2HCl = GlCl^2 + H^2O - 10^{Cal},7$$

La première réaction très exothermique sera violente et complète. La deuxième correspondra à un équilibre défini par la relation :

$$\log \frac{p^2_{HCl}}{p_{H^2O}} = \frac{10.700}{4.57 . T} + 1,75 \log T + 2,3$$

Or, la discussion de cette équation montre que la température qui pourrait donner l'équilibre le plus favorable à la formation du chlorure correspondrait à une pression eu vapeur d'eau de l'ordre de $1/10^5$ at. alors que la pression de HCl serait celle de l'atmosphère, c'est-à-dire que la réaction est pratiquement irréalisable dans le sens de la production du chlorure et. par contre extrêmement facile dans l'ordre inverse. Le chlorure sera donc très sensible à l'action de la vapeur d'eau à chaud.

De même l'oxygène chassera facilement le chlore du chlorure :

$$2GlCl^2 + O^2 = 2GlO + 2Cl^2 + 49^{Cal},6$$

Le glucinium sera beaucoup plus facile à isoler du chlorure que de l'oxyde; c'est ainsi que tous les métaux alcalins, les métaux rares, les alcalino-terreux, le magnésium chasseront facilement le glucinium de son chlorure, mais par contre, ce chlorure à cause de sa volatilité et de sa grande tendance à s'emparer de l'eau sera d'un maniement plus difficile.

Propriétés basiques de la glucine. La glucine est une base très faible, comme l'indique sa chaleur de neutralisation avec différents acides. Nous avons comparé, dans les mêmes conditions, les chaleurs de neutralisation de la glucine, de l'alumine et de l'oxyde ferrique tous précipités :

	$GlO_{préc.}$	$Al^2O^3_{préc.}$	$Fe^2O^3_{préc.}$
	Cal	Cal	Cal
$2HCl_{diss.}$	13,65	17,9	11,1
$2HF_{diss.}$	19,7	23,1	15,7
$SO^4H^2_{diss.}$	16,5	21,1	11,2

La glucine, au point de vue de ses propriétés basiques, se classe donc nettement entre l'alumine et l'oxyde ferrique, à peu près à égale distance des deux. Cependant, dans le cas de l'acide chlorhydrique, la glucine serait plus près de l'oxyde ferrique. Il en résulte de suite une conséquence intéressante. En solution aqueuse, le chlorure devra s'hydrolyser et si cette hydrolyse, comme dans le cas des sels ferriques, n'est pas instantanée, l'état de la solution

sera variable avec le temps. On peut donc s'attendre à trouver ici, quoiqu'avec un degré moindre, des anomalies analogues à celles qu'on rencontre avec les solutions de chlorure ferrique.

Ceci paraît confirmer l'hypothèse que nous avons faite au cours du présent travail, à savoir que l'état des dissolutions du chlorure de glucinium est fonction de leurs états antérieurs, hypothèse qui nous a permis d'expliquer certains écarts de chiffres et certaines particularités. Nous nous proposons de reprendre l'étude de ce point.

En résumé, l'étude thermochimique comparée du glucinium et de l'aluminium établit entre ces deux métaux une assez étroite analogie dans leurs propriétés chimiques, quoique la classification de Mendeléeff ne les réunisse pas dans une même famille. Aucun autre élément ne vient, par l'ensemble de ses propriétés, s'intercaler entre eux. Les quelques chiffres suivants traduisent quantitativement cette analogie :

Chaleurs de formation.

	Al	Gl
	Cal	Cal
Oxyde	130,0	137,4
Chlorure	107,9	112,6
Fluorure dissous	186,0	191,7
Sulfate dissous	293,2	295,4

Chaleur de dissolution.

Chlorure	50,9	51,1

N° 17. — Recherches statiques sur le système eau-alumine; par Marcel GUICHARD.

(19.12.1925.)

J'ai donné dans une note antérieure les résultats obtenus dans la recherche des hydrates de l'alumine, par une méthode cinématique (1).

Cette méthode m'a conduit à conclure que l'hydrate normal d'alumine à $3H^2O$, peut exister dans les alumines préparées à froid, mais qu'il est extrêmement instable, et que l'hydrate à $2H^2O$ résultant de sa destruction n'existe plus au dessus de 200°.

Pour confirmer ces conclusions, j'ai entrepris des *mesures statiques*, sous une *faible tension* de vapeur d'eau.

Elles ont pour fondement les remarques suivantes qui sont classiques et qui ont donné de nombreux résultats dans des cas plus simples que celui que j'envisage.

Un hydrate défini doit rester stable sous une tension de vapeur

(1) GUICHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 381.

d'eau fixe *h* pour toutes les températures où il possède une tension propre de dissociation inférieure à cette tension *h*.

Ce même hydrate doit, par contre, se détruire *entièrement* sous cette même tension *h* pour toutes les températures où sa tension propre est supérieure à la tension *h*.

En chauffant progressivement l'hydrate sous tension constante, on doit donc, par accroissement progressif de sa tension propre, constater, au-dessus d'une certaine température, un dégagement d'eau correspondant à la destruction totale de l'hydrate stable jusqu'à cette température.

Dans quelle mesure ces prévisions se réalisent-elles avec un hydrate gélatineux tel que l'alumine préparée à froid?

La difficulté principale que l'on rencontre dans l'étude des équilibres entre l'alumine précipitée et l'eau est due à la *lenteur d'établissement des équilibres*.

C'est pourquoi il subsiste tant de doutes sur ce sujet, malgré tous les efforts réalisés dans le but de les éclaircir.

Pensant faciliter l'établissement des équilibres en opérant *dans le vide*, j'ai appliqué ici la méthode statique que j'ai décrite à propos d'études analogues portant sur la silice (1).

Je rappelle sommairement qu'elle consiste à placer, dans un même tube vidé d'air jusqu'à $0^{mm},01$, en un point, de l'alumine hydratée, et en un antre point, de l'eau liquide. L'alumine et l'eau sont maintenues, indépendamment à deux températures différentes, déterminées et constantes; l'état d'hydratation de l'alumine est connu si l'on sait combien d'eau a été enfermée au total dans l'appareil, et si l'on observe dans le tube jaugé la quantité d'eau liquide, libre à chaque instant.

Un premier essai a donné le résultat suivant :

Une alumine, préparée à froid, en précipitant l'azotate par l'ammoniaque, maintenue plusieurs heures dans le vide sec à 18°, contient 44 d'eau pour 100 d'alumine anhydre. On la place dans le tube à vide décrit, de façon qu'elle se trouve dans la vapeur d'eau émise par de l'eau à 30°, par conséquent, sous une tension de $31^{mm},6$. Portant alors l'alumine à 80°, pendant 3 jours, elle ne perd aucune trace d'eau. A 180°, on observe un lent départ d'eau qui n'est pas terminé en 18 heures.

On refroidit alors l'alumine jusqu'à 60°; elle reprend de l'eau; mais, lorsque sa teneur ne varie plus en 2 jours, elle ne contient que 38 d'eau pour 100 d'alumine anhydre.

Ainsi l'alumine qui renfermait 44,2 0/0 d'eau à 80°, n'en peut plus contenir que 38 0/0 à 60°, après une cuisson à 180°. Elle a donc été profondément transformée à cette température et l'on ne se trouve pas simplement en présence d'un phénomène de destruction d'un hydrate capable de se reformer.

L'expérience suivante a été beaucoup plus longtemps prolongée afin de confirmer ce premier résultat.

De l'alumine obtenue par l'action de l'azotate sur l'ammoniaque,

(1) GUICHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 647.

à 20°, conservée 2 jours dans le vide sec, retient 47 d'eau pour 100 d'alumine anhydre. Elle est placée dans le tube vide d'air, en présence de vapeur d'eau à la tension de 31mm,6. Cette alumine est alors chauffée :

Jusqu'à	80°	durant	4	jours
—	100	—	4	—
—	155	—	5	—

A aucun moment de cette période de 13 jours elle n'a perdu la plus petite trace d'eau; elle est restée à 47 d'eau. Sa *tension de dissociation* est donc, *jusqu'à 155°, inférieure à 31mm,6.*

A 193°, on a observé un départ d'eau appréciable. Pour accélérer cette déshydratation, on élève la température jusqu'à 214°; après 7 jours, le solide renferme 31 d'eau pour 100 d'anhydre, ce qui est au-dessous de 35,2, titre de l'hydrate à $2H^2O$. Le départ de l'eau est loin d'être terminé; il s'élève encore à près de 1 0/0 par jour.

L'hydrate détruit peut-il se reformer, en abaissant la température?

Si l'on fixe à 100° la température de l'alumine; elle reprend de l'eau très lentement. Après un mois, sa teneur ne varie plus en une durée de 24 heures; cette teneur est alors 33 d'eau pour 100 d'anhydre ce qui reste inférieur à ce qu'exigerait l'hydrate à $2H^2O$.

Cette expérience donne la certitude que l'*alumine qui a été portée jusque vers 200° est profondément modifiée* : avant cette cuisson, elle prenait 47 p. 100 à 155°; après, elle ne prend plus que 33 p. 100, à 100°, température plus basse.

Ces résultats conduisent à penser que l'alumine initiale, déjà déshydratée à froid dans le vide et amenée par là à une teneur en eau inférieure à celle de l'hydrate à $3H^2O$, contenait de l'hydrate à $2H^2O$ et un excès d'eau adsorbée; ceci est d'accord avec notre précédente publication.

Cet hydrate n'acquiert une tension supérieure à 31mm,6 que vers 200°; au-dessus de cette température, il perdrait toute son eau combinée, en lui laissant le temps nécessaire. Cette destruction de l'hydrate chimique n'est pas réversible; cet hydrate ne peut se reformer dans les conditions où il apparaissait comme stable. L'*alumine ainsi traitée* étant devenue chimiquement inerte n'est plus capable de donner avec l'eau *qu'un système d'adsorption bivariant.*

Pour mettre en évidence avec une grande netteté cette *bivariance du système*, il suffit de prolonger le traitement de déshydratation pendant un temps suffisant: c'est ce qui a été fait sur un échantillon d'alumine précipitée en le maintenant 12 jours à 200°, *en présence d'anhydride phosphorique*, sous une pression inférieure à 0mm,01.

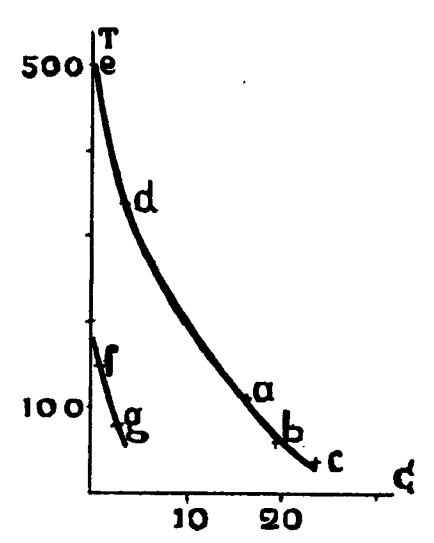
Après un tel traitement, on construit, par le dispositif indiqué, assez facilement des courbes isobares et des isothermes.

La durée d'établissement d'équilibre est devenue accessible: en voici un exemple : Θ étant le temps, T la température de l'alumine;

Δ la division lue sur la jauge contenant l'eau liquide à 27°, donc donnant une tension de 26^{mm},6; une division Δ vaut 6^{mgr},4 à 18°.

Θ heures	T	Δ	
0	62°	203	équilibre
5	37	211,5	—
7	37	212	—
27	37	213	—
48	37	213	—

En quittant l'équilibre établi à 62°, on voit qu'un jour est nécessaire pour obtenir un nouvel équilibre à 37°, et un second jour pour avoir la certitude que cet équilibre est atteint. Aux températures les plus élevées, l'équilibre s'établit plus vite.



Isobare sous 26^{mm},6 du système eau-alumine, l'alumine ayant été portée à 200°.C, eau pour 100 d'alumine anhydre; T, température; *a b c d e f g*, ordre des déterminations.

Dans ces conditions, une série de points isobares ont pu être déterminés, sous 26^{mm},6 :

N° d'ordre	T	Δ	
a	189°	204,5	équilibre
b	62	208	—
c	37	213	—
d	338	190	—
e	500	186	—
f	150	187	—
g	78	189	—

Ces points conduisent au diagramme ci-dessus où les tempéra-

tures T de l'alumine sont en ordonnées et les teneurs en eau en abscisses. Les lectures étaient faites à moins de 0Δ,5; une division Δ correspondant à $6^{mgr},4$ d'eau à 18°; l'alumine en expérience pesait, anhydre, $0^{gr},700$.

Les points *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, donnent une isobare entre 37° et 500°; les quantités d'eau adsorbées pour 100 parties d'alumine anhydre varient de 24 à 1. La partie inférieure de cette courbe, sans correspondre à des nombres absolus, indiquent bien le pouvoir adsorbant d'une alumine traitée de la façon indiquée.

Maintenue au point *e*, c'est-à-dire à 500° durant 24 heures, cette alumine est transformée; *sa surface utilisable est altérée* et en redescendant aux basses températures, on suit la courbe *e*, *f*, *g*. Le pouvoir adsorbant de l'alumine est considérablement diminué; à 100°, par exemple, il est 10 fois moindre après qu'avant le passage par cette température de 500°.

Il est évident que cette température de 500° n'est pas indispensable pour produire une contraction de l'alumine et qu'à une température de 400°, par exemple, en faisant intervenir un temps assez long, on observerait un résultat de même sens.

Quant aux mesures isothermes faites à 78° elles montrent des variations négligeables de la teneur en eau, lorsque la tension de la vapeur passe de $26^{mm},6$ à 92 mm.

CONCLUSIONS.

Ces expériences statiques sur le système eau-alumine conduisent à confirmer les conclusions résultant des mesures précédentes basées sur des vitesses de déshydratation.

Le *trihydrate* dont on peut admettre l'existence dans l'alumine précipitée à froid est extrêmement *instable*; il se détruit facilement dans le vide sec, à froid.

L'*hydrate à 2H^2O ne se détruit* que *vers 200°*, sous une tension de 26 mm.

Ces hydrates étant à grande surface retiennent toujours beaucoup d'eau adsorbée.

Détruit à 200°, l'hydrate ne peut se reformer; l'alumine est alors devenue *chimiquement inerte* pour l'eau; elle est essentiellement *anhydre*. Le système eau-alumine est alors, à toutes températures un *système bivariant d'adsorption*, entièrement analogue au système eau-silice.

On y manifeste alors : 1° La *réversibilité* de l'équilibre d'adsorption à *basses températures*; 2° l'*irréversibilité* lorsqu'on fait intervenir une température suffisante qui produit une *contraction par cuisson*.

Dans la catalyse déshydratante les phénomènes d'adsorption jouent donc seuls un rôle, lorsqu'on travaille au-dessus de 200°.

Lorsqu'on emploie l'alumine soit comme catalyseur, soit comme support d'un catalyseur, et qu'elle est soumise à l'action d'une température excessive, on pense que sa surface active se trouve diminuée, dans des proportions considérables; les expériences décrites plus haut donnent une preuve et une mesure directe de cette transformation.

N° 18. — Sur la bromuration du zinc en présence de divers solvants; par A. RAYNAUD.

Divers auteurs ont étudié l'action du brome ou des autres halogènes sur les métaux. En dehors des travaux déjà anciens de Nicklès (1), qui avait obtenu diverses combinaisons de bromures métalliques avec l'oxyde d'éthyle, MM. Gautier et Charpy (2) ont signalé l'action du chlore et du brome sur le magnésium, le zinc, le fer, le cuivre, l'argent et ont été amenés à rechercher dans quelles conditions l'union directe des métaux et des halogènes est possible.

Ces auteurs ont remarqué notamment que si, au lieu d'employer l'halogène bien desséché, on opère en présence de l'eau, on obtient des résultats bien différents des premiers : alors que la plupart des métaux, à l'exception de l'aluminium, sont à peine attaqués à la température ordinaire par le chlore et le brome secs, le magnésium résiste complètement à l'action de ces halogènes. Au contraire, l'attaque devient rapide en présence d'une certaine quantité d'eau.

Dans le même ordre d'idées, mais en opérant avec l'iode, M. Bodroux (3) a obtenu des combinaisons telles que MgI^2, ZnI^2, AlI^3, par simple contact, avec le mélange pulvérisé de métal et d'iode, d'une goutte d'uu liquide : eau, alcool, éther, alors que la combinaison des corps solides entre eux ne s'effectue presque jamais directement à la température ordinaire.

D'autre part, au cours de recherches effectuées en collaboration avec MM. Gay et Ducelliez (4), nous avons eu l'occasion de constater des faits analogues, avec des métaux autres que ceux expérimentés par les précédents auteurs. C'est ainsi que le manganèse, métal non attaqué par le brome sec à la température ordinaire, donne dans les mêmes conditions en présence d'oxyde d'éthyle une réaction immédiate avec formation de bromure. Le cobalt et le nickel, qui ne sont pas attaqués à froid par le brome, s'attaquent en solution éthérée. Il en est de même du fer, très faiblement attaqué par le brome sec.

Enfin, en étudiant la bromuration de l'antimoine en milieu éthéré (5), j'ai signalé la formation facile de bromure d'antimoine en présence de ce dissolvant.

(1) Nicklès, *Ann. de Ch. et de Ph.*, t. **62**, p. 230 et 351; *C. R.*, t. **52**, t. 836 et 869 et t. **60**. p. 479.

(2) H. Gautier et G. Charpy, Sur la combinaison directe des métaux avec le chlore et le brome, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 597.

(3) Bodroux. Quelques expériences de cours, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. **27**, p. 349.

(4) Gay, Ducelliez et Raynaud. Bromuration du benzène et de ses homologues. Action catalytique du manganèse, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1804 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. **15**, p. 737. — Ducelliez et Raynaud, Bromuration du manganèse en milieu éthéré, *C. R.*, 1914, t. **158**, n° 8, p. 576 et *Bull. Soc. chim.*, 1914, t. **15**, p. 273 et 408. — Ducelliez et Raynaud, Bromuration du cobalt et du nickel en présence d'oxyde d'éthyle, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 2002 et *Bull. Soc. chim.*, 1914, t. **15**, p. 727.

(5) A. Raynaud, Bromuration de l'antimoine en milieu éthéré, *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 411.

J'ai repris ces expériences, en opérant avec le zinc et le brome, seuls ou en présence de divers solvants, de façon à préciser les conditions dans lesquelles peut se faire l'attaque du métal par le brome et la formation du bromure.

Technique. — Je me suis servi dans ces divers essais de zinc distillé pur et de brome rigoureusement sec. Le brome du commerce renfermant comme impuretés non seulement de l'eau, mais souvent du chlore, a été d'abord lavé à l'eau, dans un flacon bouché à l'émeri. Après séparation de l'eau par décantation, le brome a été agité longtemps au contact du bromure de potassium pulvérulent pour éliminer le chlore. Enfin, après une nouvelle décantation, il a été soumis à une nouvelle distillation dans un appareil tout en verre, au contact d'anhydride phosphorique.

Il faut en effet, pour obtenir des résultats rigoureux, ainsi que j'ai eu l'occasion de m'en rendre compte dans mes premiers essais, éviter de dessécher le brome au moyen de l'acide sulfurique, ainsi qu'on le fait dans beaucoup de cas. La solubilité de l'acide sulfurique dans le brome étant loin d'être négligeable, l'acidité de l'halogène peut, avec certains métaux facilement oxydables, tels que le zinc, donner lieu à un dégagement d'hydrogène, d'où formation d'acide bromhydrique qui attaque le métal.

De plus, les vapeurs de brome réagissant sur la matière organique des bouchons, même paraffinés, il faut éviter soigneusement toute formation possible d'acide bromhydrique, en opérant, soit dans des flacons bouchés à l'émeri ou dans des appareils à joints de verre, soit, toutes les fois que cela est possible, dans des tubes fermés à la lampe.

Expériences. — Dans une série de tubes en verre résistant, j'ai introduit un poids connu de zinc et du brome sec, de façon à immerger complètement le zinc.

Dans le n° 1 (tube témoin), je n'ai ajouté aucun solvant.
Dans le n° 2, j'ai ajouté de l'eau.
Dans le n° 3, de l'oxyde d'éthyle desséché sur le sodium.
Dans le n° 4, du benzène desséché sur le sodium.
Dans le n° 5, de la ligroïne.
Dans le n° 6, du tétrachlorure de carbone.
Dans le n° 7, de l'octane (normal).
Dans le n° 8, de l'éther de pétrole.

Ces tubes, à l'exception des n°s 2 et 3, dans lesquels une réaction vive s'est déclarée immédiatement, et des n°s 5 et 8, qui contenaient des produits volatils trop inflammables, ont été scellés à la lampe et abandonnés à la température ambiante.

Aucune attaque apparente de zinc ne s'est produite et le métal a conservé longtemps son aspect brillant dans les tubes autres que les n°s 2 et 3 dans lesquels une réaction immédiate a eu lieu.

Cependant, après un mois de séjour, j'ai constaté que dans le tube témoin n° 1, le zinc s'était légèrement terni; l'attaque paraissant très superficielle, j'ai poursuivi encore quelque temps l'expérience et je n'ai ouvert les tubes qu'au bout de trois mois.

Dans le tube n° 1, le zinc, après lavage à l'eau chaude et séchage à l'étuve, a été pesé :

Poids = 3gr,680. Son poids initial étant 3gr,712, la perte de poids est 3,712-3,680 = 0,022, soit 0,59 0/0.

Dans les eaux de lavage, j'ai pu constater la présence de traces de zinc et de bromure.

L'attaque du zinc par le brome sec est donc très faible à la température ordinaire, et pour ainsi dire nulle dans un temps réduit.

Il en est de même d'ailleurs à température élevée, ainsi que je m'en suis rendu compte en opérant de la façon suivante : si l'on fait passer des vapeurs de brome sur du zinc disposé dans un tube de verre placé sur une grille à analyse et chauffé progressivement jusque vers 400°, en se maintenant par conséquent au-dessous de la température de fusion du zinc, l'attaque du métal par les vapeurs de brome n'est que superficielle et très faible ; on n'obtient qu'un léger dépôt de bromure de zinc, qui vient se sublimer sur les parties froide du tube.

Quant au tube n° 4, lorsque au bout de 3 mois, j'ai voulu ouvrir ce tube, contenant brome et benzène en présence du zinc, celui-ci ne paraissant nullement altéré, il s'est produit une explosion et dégagé d'abondantes fumées d'acide bromhydrique. Le zinc, qui avait été pesé avant son introduction dans le tube (poids = 4gr,933), a été pesé à nouveau. Son poids a été de 4gr,923, soit une perte de poids de 4,933-4,923 = 0gr,010, c'est-à-dire 0,2 0/0.

Il s'est donc produit dans ces conditions une bromuration dans le noyau benzénique, bromuration attestée par la formation de HBr, mais le zinc n'a pas été sensiblement bromé lui-même. Son attaque paraît même avoir été plus lente en présence de benzène qu'avec le brome seul.

Remarquons incidemment que le brome n'attaque pas le zinc en présence des dérivés bromés du benzène et qu'il en est de même de l'acide bromhydrique en présence, soit de benzène, soit de ses dérivés bromés.

Enfin, dans les tubes portant les nos 5, 6, 7 et 8, aucune attaque sensible du zinc par le brome ne s'est produite en présence des divers solvants organiques employés. Ceux-ci n'ont pas été bromés, et le poids de zinc résiduel se confondait, aux erreurs d'expérience près, avec celui du zinc initial.

Il résulte donc de ces essais que l'attaque du zinc par le brome ne se produit qu'en présence de certains solvants. Parmi ceux qui ont été mis en expérience, les seuls qui aient donné des résultats positifs sont, l'eau d'une part, d'autre part l'oxyde d'éthyle.

Examinons maintenant de plus près les réactions qui se produisent en présence de ces deux dissolvants :

Avec l'eau. — Si l'on ajoute seulement quelques gouttes d'eau sur du zinc en excès noyé dans du brome, on remarque qu'il se produit immédiatement une réaction très vive, mais qui se calme assez rapidement et l'attaque du zinc s'arrête. Si l'on ajoute de nouveau de l'eau, l'effervescence reprend.

De même si a du zinc en excès sous une couche d'eau, on n'ajoute que très peu de brome, l'attaque se produit, mais s'arrête bientôt pour ne reprendre que si l'on ajoute encore du brome.

En d'autres termes, il faut mettre le zinc au contact d'une quan-

tité suffisante de brome et d'eau pour que l'attaque se poursuive, et en opérant dans un récipient de dimensions suffisantes, on peut ainsi, en ajoutant successivement au zinc du brome et de l'eau, arriver à dissoudre tout le métal. On obtient finalement une solution de bromure de zinc.

Il semble donc bien, ainsi que l'admettent Gautier et Charpy, qu'en présence du métal, l'eau est décomposée plus activement par l'halogène, et le métal s'oxydant est en même temps transformé en bromure par l'hydracide formé. Réactions que l'on peut décomposer ainsi :

$$\text{H-OH} + 2\text{Br} \rightarrow 2\text{HBr} + \text{O}$$

$$\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$$

$$\text{ZnO} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{ZnBr}^2 + \text{H}^2\text{O}$$

ce qui donne finalement :

$$\text{Zn} + 2\text{Br} + \text{aq.} = \text{ZnBr}^2 \text{ (dissous)}$$

Avec l'oxyde d'éthyle. — En répétant cette expérience avec du zinc, du brome, et de l'oxyde d'éthyle comme dissolvant, on remarque qu'il se produit exactement les mêmes phénomènes qu'en présence de l'eau.

Si l'on ajoute un peu de cet éther sur du zinc en excès au contact du brome, on obtient immédiatement une vive réaction (pour éviter l'ébullition de l'éther, il faut plonger le tube dans l'eau froide) puis la réaction se calme et cesse complètement. Une nouvelle addition d'éther la fait reprendre, et si le brome se trouve en quantité insuffisante, il faut, pour arriver à attaquer rapidement tout le zinc, faire des additions successives d'éther et de brome.

De même, si l'on projette un fragment de zinc dans un tube contenant une dissolution préparée à l'avance de brome dans l'oxyde d'éthyle, une réaction vive se déclare et le métal est attaqué.

Ces essais relatifs à l'action de l'oxyde d'éthyle dans la bromuration du zinc ont été repris, en utilisant, avec quelques légères modifications, le dispositif décrit par F. Ducelliez (1), et utilisé par nous pour l'obtention de certains bromures métalliques.

Dans une fiole conique à fond plat, plongée dans un récipient pouvant servir de B.-M., on introduit les produits devant réagir; la fiole munie d'un entonnoir à robinet est reliée à un réfrigérant susceptible selon les besoins de prendre la position ascendante ou descendante.

Dans cette fiole est placé le zinc (finement pulvérisé pour rendre l'attaque plus facile) au-dessous d'une couche d'éther anhydre. Le brome y est ajouté par petites portions jusqu'à la dissolution complète du zinc. Il se fait à chaque addition une réaction vive, qu'il faut modérer en plongeant le récipient dans l'eau froide, de façon à empêcher l'ébullition de l'éther, (dont on peut d'ailleurs condenser les vapeurs dans le réfrigérant ascendant).

(1) F. Ducelliez, *Procès-verbaux de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 1912-1913.

Tout d'abord, la masse entière se colore en jaune; cette coloration disparaît ensuite, tandis qu'il se forme une couche liquide dense, de couleur rougeâtre, laquelle se sépare de l'éther surnageant devenu incolore. Enfin, en continuant les additions de brome, cette séparation en 2 couches disparaît et on obtient finalement, au bout d'un certain temps, un liquide homogène, coloré en brun violet.

Par distillation de ce liquide au B.-M. bouillant, ou chasse ensuite l'excès de brome et d'éther qu'il peut renfermer, et il reste alors dans la fiole, quand il ne passe plus rien à la distillation, un liquide noirâtre.

Ce liquide ne fume pas à l'air. Chauffé au bain de sable, il ne se décompose qu'au-dessus de 110° en libérant de l'oxyde d'éthyle et en laissant un produit solide plus ou moins coloré.

Pour connaître, tout au moins approximativement la composition de ce liquide, qui est devenu visqueux, mais n'a pas cristallisé nettement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, j'ai opéré de la façon suivante :

Un certain poids a été décomposé par chauffage progressif au bain de sable, et le produit volatil obtenu, soigneusement condensé, a été pesé. D'autre part, le résidu solide de cette opération, souillé par quelques traces de matières organiques, a été repris par l'acide nitrique, dissous dans l'eau et soumis à l'analyse.

Poids de liquide 67gr,95

Produit volatil (oxyde d'éthyle) 22 cc. soit..		16gr,50
Résidu solide...	Zinc	14,56
	Brome	35,20
Pertes		1,69
		67.95

Or, cette composition correspond assez sensiblement à la formule suivante :

$$ZnBr^2,(C^2H^5)^2O$$

soit une molécule d'oxyde d'éthyle pour une molécule de bromure de zinc. (V. le pourcentage plus loin, analyse n° 1).

Il semble donc bien se former dans cette réaction une combinaison équimoléculaire entre le bromure et le dissolvant.

Pour contrôler l'existence de cette combinaison, vérifier sa composition et obtenir la formation de cet éthérate de bromure de zinc dans des conditions différentes, j'ai d'autre part, préparé du bromure de zinc pur, en attaquant du zinc par de l'acide bromhydrique en dissolution. La solution obtenue a été évaporée à siccité, et la masse solide restante a été déshydratée par chauffage au rouge. Le bromure de zinc sublimé a été mis en digestion dans de l'éther sulfurique anhydre, qui dissout seulement le bromure et laisse insolubles les traces d'oxybromure formées pendant la déshydratation.

Le bromure de zinc est assez soluble dans ce dissolvant : à la temp. ordinaire, 100 cc. d'éther ont dissous 33gr,8 de $ZnBr^2$, soit une solubilité de 15 0/0 environ en poids.

La solution obtenue a été distillée, comme précédemment, au B.-M., pour chasser l'excès de dissolvant. Il est resté un liquide visqueux, mais qui, placé dans un dessiccateur à SO^4H^2, a cristallisé au bout de 2 semaines en donnant des cristaux blancs, en feuilles, très déliquescents.

On peut obtenir plus rapidement cette cristallisation en abandonnant la solution éthérée sous cloche en présence de suif et d'acide sulfurique.

Ces cristaux ont été analysés: placés dans un petit ballon taré, relié à un réfrigérant, ils ont été décomposés par la chaleur. Il distille de l'éther et il reste dans le ballon un résidu blanc, paraissant amorphe, qui n'est plus que du bromure de zinc pur.

Deux analyses ont donné les résultats suivants :

Analyse n° 2, sur les cristaux obtenus en présence de SO^4H^2
(Poids prélevé = 9gr,600)

Éther distillé	2gr,59
Zinc dans le résidu	1,93
Brome dans le résidu	4,99
Pertes	0,09

Analyse n° 3, sur les cristaux obtenus en présence de suif et SO^4H^2
(Poids prélevé = 8gr,493)

Éther distillé	2gr,13
Zinc dans le résidu	1,83
Brome dans le résidu	4,52
Pertes	0,013

Ces deux analyses confirment pleinement la précédente. En établissant le pourcentage, on trouve en effet :

	Analyse n° 1	Analyse n° 2	Analyse n° 3	Calculé pour $ZnBr^2,C^4H^{10}O$
Zinc	21,42	20,10	21,54	31,74
Brome	51,80	52,00	53,22	53,51
Oxyde d'éthyle	24,28	26,97	25,08	24,74

C'est donc bien le composé suivant qui prend naissance dans l'action du brome sur le zinc en présence d'oxyde d'éthyle :

$$ZnBr^2,(C^2H^5)^2O.$$

Conclusion. — Le présent travail établit donc les points suivants :

1° Le brome et le zinc, qui ne réagissent pas directement l'un sur l'autre, peuvent se combiner seulement en présence de certains solvants, comme l'eau et l'oxyde d'éthyle, et cette méthode permet

l'obtention du bromure anhydre et pur par chauffage ultérieur (à la condition que le solvant volatil ne décompose pas le bromure sous l'action de la chaleur, ce qui est le cas de l'eau);

2° Parmi ces solvants, il semble que seuls permettent l'union du métal avec l'halogène ceux qui, dissolvant à la fois le brome et le bromure formé, comme l'eau ou l'oxyde d'éthyle, sont susceptibles de former eux-mêmes des combinaisons avec le bromure métallique.

L'existence du composé $ZnBr^2$, $C^4H^{10}O$, isolé au cours de ces expériences, apporte une confirmation nouvelle de ces vues, que je me propose de généraliser en poursuivant cette étude sur d'autres métaux.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 19. — Sur les deux variétés de l'oxyde mercurique et la formation directe des oxychlorures et oxybromures; par H. PÉLABON.

(14.1.1926.)

On a beaucoup discuté sur la différence de constitution des deux formes rouge et jaune de l'oxyde mercurique. Pour Ostwald, les deux composés ne seraient pas isomères mais identiques, les deux variétés ne se distingueraient que par la grosseur des grains. Pour d'autres chimistes, il y aurait isomérie et non identité. Il résulterait des travaux de Schoch (1) que l'oxyde jaune qui peut cristalliser serait formé de tables quadratiques; celles-ci donneraient naissance, vers 250°, à des prismes monocliniques, identiques à ceux de l'oxyde rouge.

Les résultats de nos recherches sont d'accord avec les idées de Schoch. Si l'on met en présence de l'oxyde rouge de mercure et du sublimé cristallisé, tous deux humectés d'eau, on constate au bout d'un certain temps qu'un composé noir occupe la place qu'occupait primitivement l'oxyde rouge; ce corps est l'oxychlorure $2HgO.HgCl^2$. Au contraire l'oxyde jaune semble inattaqué, sa teinte devient cependant un peu plus foncée. Ce corps est un oxychlorure de même composition que le précédent, mais hydraté. Les deux formes de HgO donnent donc, dans les mêmes circonstances, le même composé mais sous des formes nettement distinctes. J'ajouterai que les deux oxychlorures sont bien cristallisés.

La forme jaune de l'oxychlorure paraît instable car si l'on élève la température, le corps noircit. Vers 150° le composé est parfaitement noir et le refroidissement ne produit pas la transformation inverse. En réalité il y a simplement déshydratation.

Nous avons déterminé la vitesse de formation de chacune de ces variétés d'oxychlorures en opérant dans des tubes de même diamètre placés dans des conditions identiques. L'oxyde est disposé au fond du tube sur une hauteur de un décimètre environ, il est recouvert de sublimé en poudre, lequel occupe à peu près la même

(1) SCHOCH, *Am. chem. J.*, t. 29, p. 309.

hauteur, les deux substances sont humectées d'eau. L'oxyde se transforme sur place en oxychlorure, de sorte que dans les tubes à oxyde rouge on voit apparaître un composé noir, dont l'épaisseur, à la température du laboratoire augmente à peu près de 0mm,22 par jour. Dans les tubes à oxyde jaune, on constate la formation d'un composé jaune brun dont l'épaisseur dans les mêmes conditions de température croît de 0mm,7 par jour.

Ces vitesses de formation des deux corps sont modifiées notablement si l'on remplace l'eau qui mouille les deux corps par des solutions de chlorures alcalins. Une solution normale de chlorure de sodium double la vitesse de formation de l'oxychlorure noir et agit encore plus sur la vitesse de production du composé jaune brun, ce corps se forme en effet six fois plus vite qu'avec l'eau pure. Une solution de chlorure de potassium donne des résultats moins nets par suite de la production de cristaux de chloromercurates.

Il était intéressant de refaire les mêmes déterminations en opérant dans l'air sec ou dans le vide. Dans les deux cas la vitesse de formation du composé noir est exclusivement réduite; après trois mois l'épaisseur de la couche d'oxychlorure atteint seulement un millimètre dans le tube à air sec et deux millimètres dans le tube où l'on a fait le vide. Mais le résultat le plus digne de remarque est celui auquel on est conduit en prenant la forme jaune de l'oxyde mercurique. Il y a dans ces conditions formation d'oxychlorure noir mais avec une vitesse excessivement faible. Ce résultat montre une fois de plus que le composé brun doit être hydraté.

Les deux oxychlorures dont il vient d'être question ont été préparés par Ray (1) en 1901, mais par une réaction compliquée. Il a traité une solution neutre d'azotite mercureux (qui renferme toujours de l'azotite mercurique) par le chlorure de sodium en excès. On a un précipité de calomel, mais les eaux-mères filtrées fournissent par évaporation spontanée les deux oxychlorures que nous avons obtenus directement. Ray donne au composé jaune brun la formule $2\,HgO.HgCl^2\,1/2\,HO^2$.

Le bromure mercurique agit lui aussi d'une manière un peu différente sur les deux variétés d'oxyde, la réaction dans les deux cas se fait avec une lenteur extrême. En opérant comme il a été dit plus haut, les corps réagissants étant simplement humectés d'eau, on peut faire après six mois les constatations suivantes : tout contre les parois du tube dans la phase oxyde jaune des cristaux noirs très déliés rayonnent autour de certains points en dessinant des étoiles de 3 à 4 mm. de diamètre, tandis que plus loin de volumineux cristaux jaune orangé sont rassemblés et forment des masses très dures. Les deux composés sont des oxybromures, le corps noir est $4\,HgO.HgBr^2$, tandis que l'autre est $HgO.HgBr^2$.

Il est curieux de constater que dans des conditions identiques la forme rouge de HgO n'a jamais donné l'oxybromure noir.

Tous ces faits montrent bien que les deux formes de l'oxyde mercurique ont, dans certains cas, des propriétés chimiques nettement différentes.

(1) RAY, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. 316, p. 250.

N° 20. — Preuves expérimentales de l'existence des doubles liaisons semi-polaires; par Thomas-Martin LOWRY.

(11.12.1925.)

1° L'an dernier, j'ai eu l'honneur de faire, devant la Société chimique, deux conférences sur la théorie de la valence. J'y prenais comme point de départ l'existence de deux espèces de valences, et deux seulement; ensuite, je développais l'idée de doubles liaisons « mixtes » que j'avais introduite quelques mois auparavant (*Journ. chem. Soc.*, 1923 t. **123**, p. 822). Je suggérais que la conception de deux espèces de liaisons simples, c'est-à-dire covalence et électrovalence, entraîne, pour une double liaison, la possibilité d'être de trois espèces, savoir : 1° une double covalence, comme dans le gaz oxygène $O=O$; 2° une double électrovalence, comme dans le sulfure de calcium, $Ca^{++}S^{--}$; ou 3° une double liaison « mixte », constituée d'une covalence et d'une électrovalence.

Cette idée, qui devait d'abord être accueillie avec un peu de scepticisme, a cependant été vérifiée d'une façon si concluante qu'à présent on ne saurait plus mettre en doute l'existence du troisième type de double liaison, c'est-à-dire la liaison « mixte » ou semi-polaire.

2° C'est au Dr S. Sugden, de Londres, que nous devons la première des méthodes de vérification (*Journ. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1177; 1925, t. **127**, p. 1525). Mac Leod avait montré, en 1923 (*Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. **19**, p. 38) qu'on peut éliminer complètement l'influence de la température sur la densité et la tension superficielle d'une substance en divisant la tension superficielle par la 4e puissance de l'excès de la densité du liquide sur celle de la vapeur. En d'autres termes, le rapport $\gamma/(D-d)^4$ est entièrement indépendant de la température. C'est pourquoi Sugden a adopté comme une propriété caractéristique pour chaque substance pure la fonction $\gamma^{1/4}\frac{M}{D-d}$. Cette fonction, qu'il appelle *le parachor*, est une sorte de volume moléculaire, corrigé pour le rendre indépendant de la température des observations. Ainsi, avec le parachor, on considère les volumes moléculaires des divers composés pour des *tensions superficielles égales*, au lieu de se rapporter soit à une température de 20°, soit aux points d'ébullition des divers liquides.

Cette méthode a permis à Sudgen de réaliser, après plus d'un demi-siècle, l'idéal que s'était proposé Kopp dans son étude des volumes moléculaires. En particulier, Sugden a trouvé qu'une seule constante suffit pour caractériser l'atome de chaque élément, à la condition d'ajouter un incrément constant pour chaque double liaison, pour chaque triple liaison, ou pour chaque anneau de n atomes. Il faut noter aussi comme un fait important que cet incrément ne dépend pas de la nature des atomes constituant l'anneau, ou unis par la double ou la triple liaison. Ainsi, dans une série d'isomères, on trouve des valeurs identiques, pourvu que ces corps

comportent des doubles liaisons en nombre égal, et cela quelles que soient les positions des doubles liaisons dans le système. Pour le benzène et ses dérivés les valeurs trouvées s'accordent avec celles qu'on calcule pour trois doubles liaisons et un anneau de six atomes. L'harmonie est donc complète avec la formule de Kekulé, pour une représentation de l'état de repos de la molécule, et, dans cette série de composés, rien ne justifierait une représentation plus compliquée des liaisons. Pour l'état activé de la molécule, c'est une autre question.

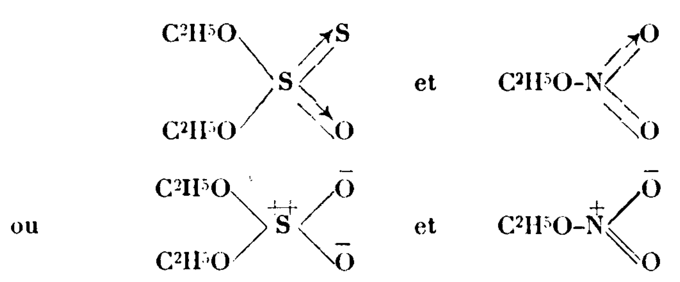
3° Pour une double liaison, l'incrément normal du parachor est 23,2 unités, tandis qu'il est deux fois plus grand pour une triple liaison. D'autre part, Sugden a découvert un groupe considérable de composés, dans lesquels la double liaison de la formule classique ne semble pas exister, car au lieu d'un incrément élevé, le parachor comporte un petit décrément de 1.6 unités en moyenne.

Les composés qui présentent cette particularité sont remarquables en ce que la loi de valence de l'« octet » de Lewis écarte la possibilité de les représenter avec une double liaison « non polaire », car on serait conduit à donner à l'un des atomes une « enveloppe » externe de dix ou douze électrons au lieu de huit. Parmi les composés de ce type, deux des plus simples sont l'oxychlorure de phosphore et le chlorure de thionyle. Ces deux composés donnent des valeurs très inférieures à celles que l'on déduit des formules classiques. Il faut donc nécessairement admettre l'absence de liaison double, et par suite écrire :

$$Cl^3P \xrightarrow{} O \quad \text{et} \quad Cl^2S \xrightarrow{} O$$

ou $$Cl^3\overset{+}{P} - \overset{-}{O} \quad \text{et} \quad Cl^2\overset{+}{S} - \overset{-}{O}$$

De même le sulfate d'éthyle paraît être dépourvu de la double liaison, tandis que le nitrate d'éthyle n'en comporterait qu'une, et correspondrait aux formules :



Ainsi, d'après Sugden, le type d'union, représenté par les symboles conventionnels $>S=O$ ou $>P=O$, est de caractère entièrement différent du type représenté par le symbole $>C=O$. Cette manière de voir est justifiée par le fait que la double liaison non polaire entre le carbone et l'oxygène n'est pas saturée et donne lieu à des composés d'addition ; au contraire, la liaison double semi-polaire entre le soufre ou le phosphore et l'oxygène est saturée, puisqu'on

ne peut y ajouter une paire de radicaux sans que la loi de l'octet soit violée.

4° Voici maintenant un nouvel argument en faveur de la théorie des doubles liaisons semi-polaires. Elle a conduit à la découverte d'un nouveau type d'activité optique.

Il est remarquable, en effet, que c'est presque une loi historique que chaque nouvelle théorie de la valence se justifie, en conduisant à la connaissance d'une nouvelle espèce d'activité optique, Ainsi, le modèle tétraédrique de Le Bel et Van't Hoff, créé pour expliquer les types connus d'activité optique, a fait prévoir un nouveau type dans les composés du groupe « allénique », et cette prévision a été vérifiée quand Pope a découvert l'asymétrie dite « centro-asymétrique ».

De la même manière, la découverte des oximes actives de Mills a donné une preuve définitive de l'hypothèse de Hantzsch-Werner; et la théorie de la coordination de Werner a reçu aussi sa consécration par la découverte d'une série de complexes coordonnés optiquement actifs. C'est donc un bon succès pour la théorie des liaisons mixtes, que d'avoir eu si rapidement sa confirmation dans la découverte d'un nouveau type d'activité optique, qui n'aurait pu être prévu à partir des théories classiques de la valence.

Le Dr Philips (*Journ. chem. Soc.*, 1925, t. **127**) l'a réalisé au laboratoire du Dr R. H. Pickard, en étudiant une série de sulfinates, du type $CH^3.C^6H^4.SO.OC^2H^5$. Dans les formules classiques, le groupe $>S=O$ est toujours représenté avec une double liaison ordinaire du type qui conduit à un modèle symétrique. L'activité optique ne devient possible que si l'on substitue à la liaison non polaire une liaison semi-polaire, comme dans le symbole : $>\overset{+}{S}-\overset{-}{O}$.

Dans ces composés, la présence d'une double liaison semi-polaire s'est trouvée vérifiée par les mesures de tension superficielle et de densité de Sugden. La résolution en formes optiquement actives est donc un argument décisif en faveur de la conception générale de la polarité des double liaisons, que j'ai introduite dans la science en 1923.

5° J'attire l'attention sur le fait que les liaisons semi-polaires ont été révélées dans un grand nombre de composés contenant les groupes $-NO$, $>PO$ et $>SO$, mais qu'on n'a trouvé aucun exemple où les groupes $>C=O$ et $>C=C<$ donnent un parachor indiquant une forme semi-polaire de la double liaison. Ces derniers groupes paraissent donc exister normalement sous une forme « non-polaire » mais la forme « semi-polaire » de la double liaison peut être retenue pour représenter la forme active de la molécule. Nous sommes conduits par là à l'idée que la forme de repos d'une oléfine peut posséder une symétrie élevée, et que cette symétrie peut être diminuée ou même supprimée par l'activation.

Cette manière de voir trouve une base expérimentale dans les études faites, sur mes conseils, par le Dr Norrish, relatives à l'action mutuelle de l'éthylène et du brome (*Journ. chem. Soc.*, 1923,

t. 123, p. 3006). Ces expériences ont montré qu'on peut empêcher l'union de l'éthylène et du brome en renfermant les gaz dans un récipient paraffiné. Elles ont été reprises sous forme encore plus précise avec l'éthylène et le chlore (Norrish et Jones, *Journ. chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 55). Elles établissent nettement que, même pour des molécules symétriques, l'activation ne se produit qu'en présence de substances « polaires » ou asymétriques.

6° Dans le même ordre d'idées, nous pouvons supposer que les quanta de lumière ultra-violette, absorbés par une cétone telle que le camphre, servent à convertir la liaison non polaire en une double liaison semi-polaire ou, au moins, à l'amener à un premier stade de cette ionisation :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \,|\\ C{=}O\end{array}\right. \rightleftarrows C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \,|\\ \underset{+}{C}-\underset{-}{O}\end{array}\right.$$

J'ai discuté avec un de mes collègues physiciens, à Cambridge, ce problème de l'origine de la bande ultra-violette d'absorption des cétones. On m'a dit que s'il était question de l'activation des noyaux du carbone ou de l'oxygène, les bandes d'absorption seraient dans l'infra-rouge; et si les électrons non communs de l'atome négatif étaient activés, la bande serait dans la région de Schumann. Il reste donc seulement les électrons valences (des liaisons de covalence entre les atomes) qui peuvent être activés par la lumière absorbée. Ces électrons, cependant, se caractérisent par le fait qu'ils sont en relation avec deux noyaux. Ils peuvent donc être activés relativement à l'un ou l'autre de ces noyaux, ou vers les deux noyaux simultanément. A mon avis, il sera le plus facile de les activer relativement à l'atome de carbone, qui a moins d'affinité pour les électrons que, relativement, n'en a l'atome négatif d'oxygène. Cette forme d'activation, cependant, est précisément ce que j'ai postulé en supposant que l'activation est un stade primaire de l'ionisation de la double liaison. Le point de vue physique est donc en bon accord avec le point de vue chimique de la théorie de la polarité des doubles liaisons.

7° Les liaisons semi-polaires étant ainsi démontrées, nous voyons s'ouvrir des perspectives nouvelles et s'étendre devant nous un vaste champ d'expérimentation.

N° 21. — Sur la pyrogénation de l'oxyde d'éthylène et la température moyenne à laquelle se produisent les réactions de décomposition; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(1.12.1925.)

Le liquide employé, livré en ampoules scellées par la maison Kahlbaum, possède les propriétés générales de l'oxyde d'éthylène: il bout vers 12° à la pression normale. Au moment du passage des vapeurs dans le tube de platine chauffé on constate que la température de celui-ci est, vers l'orifice de sortie, d'une cinquantaine de degrés plus élevée que vers les régions moyennes. Cette obser-

vation permet d'évaluer approximativement la température à laquelle se trouvent portés brusquement les gaz décomposés par la chaleur.

Le produit gazeux recueilli est incolore, sans trace de fumée. Il n'y a aucun dépôt de carbone dans le tube en platine.

En 69 secondes, les vapeurs provenant de l'évaporation de 2gr,76 d'oxyde d'éthylène passent dans le tube à décomposition; 41 mgr. d'un liquide aqueux contenant une trace d'aldéhyde sont condensés dans le serpentin et le réservoir. La masse d'aldéhyde, évaluée en aldéhyde éthylique, est 4mgr,2. Dans l'eau sur laquelle on recueille les gaz on trouve 66mgr,8 de la même aldéhyde.

Le gaz recueilli — 2563 cc. à 0 et 760, à l'état pur et sec — a la composition suivante :

CO	45.7
H^2	26.0
CH^4	17.7
C^2H^2	4.2
C^nH^{2n}	6.4
	100.0

L'acétylène est dosé par la méthode habituelle : on pèse l'oxyde cuivrique correspondant à l'acétylénure cuivreux; ce dernier a la coloration rouge sang caractéristique, il n'y a donc pas de mélange d'hydrocarbures à triple liaison carbonée, l'acétylène existe seul. Les gaz hydrocarbonés rapidement solubles dans l'acide sulfurique fumant sont donc de l'acétylène et une oléfine ou un mélange d'oléfines; la masse principale de ces oléfines est un butylène puisque la combustion sur l'oxyde cuivrique du mélange des gaz absorbables par H^2SO^4 donne 3vol,5 de CO^2 par volume de gaz combustible, alors qu'un mélange de 4vol,2 d'acétylène et 6vol,4 de butène doit en fournir théoriquement 3vol,2 par volume de gaz combustible. La différence $3{,}5 - 3{,}2 = 0{,}3$ semble indiquer la présence de traces de vapeurs de polybutènes. Dans la combustion de la totalité des gaz carbonés, celle de CO et celle de CH^4 donnent respectivement, leur propre volume de CO^2. L'eau du liquide aqueux condensé dans le réfrigérant provient de la déshydratation de l'oxyde d'éthylène avec formation, par molécule d'oxyde, d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acétylène; la masse d'eau formée — dont la majeure partie sature le gaz dégagé — est donc équivalente à celle de l'acétylène du gaz, c'est-à-dire qu'à un volume d'acétylène correspond un volume d'eau à l'état de vapeur.

Ces données conduisent à la composition élémentaire suivante des produits de la pyrogénation :

	Composition élémentaire totale	Composition centésimale	Calculé pour C^2H^4O
C	1375.4	54.12	54.50
H	227.0	8.93	9.17
O	938.9	36.95	36.33
Somme	2541.3	100.00	100.00

Uue seconde expérience, dans laquelle la vitesse de passage des vapeurs d'oxyde d'éthylène est moindre, donne des résultats concordant avec ceux de la première. Dans cette seconde expérience, on constate la présence parmi les produits de pyrogénation, de 112^{mgr},5 d'aldéhyde éthylique, et l'on obtient 2387 cc. de gaz pur et sec à 0 et 760, gaz dont la composition est la suivante :

CO	44.7
H^2	28.3
CH^4	15.0
C^2H^2	5.0
C^4H^8	7.0
	100.0

et la composition élémentaire :

	Composition élémentaire totale	Composition centésimale	Calculé pour C^2H^4O
C	1310.1	54.24	54.50
H	217.5	9.00	9.17
O	887.9	36.76	36.33
Somme	2415.5	100.00	100.00

Quelles sont les réactions de la décomposition pyrogénée?

Le butène provient sans doute de la scission primaire de l'oxyde d'éthène en méthanal $HC\lessgtr^{O}_{H}$ et méthène CH^2 qui se polymérise au fur et à mesure de sa formation en butène C^4H^8 et traces de polybutènes :

(1) $$4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH^2} = 4\,HC\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + C^4H^8$$ (1)

L'eau provient de la déshydratation de l'oxyde d'éthène :

(2) $$\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH^2} = H^2O + CH\equiv CH$$

Puisqu'il y a du méthane, il faut qu'une partie de l'oxyde d'éthène s'isomérise d'abord avec formation d'éthanal :

(3) $$\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH^2} = CH^3C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$ (2)

(1) Par raison de symétrie, ce butène doit être le butène-2 $CH^3\text{-}CH=CH\text{-}CH^3$ qui résulte de la condensation de quatre groupes méthène CH^2 dont deux sont réduits et deux hydrogénés. La formation du butène-1 $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2$ n'exigerait que la réduction et l'hydrogénation d'un groupe méthène respectivement, mais la molécule du butène-1 n'est pas symétrique par rapport à la double liaison.

(2) Cette isomérisation se produit du reste avec un dégagement de 33^{cal},4 par molécule.

qui se décompose suivant l'équation comme :

(4) $$CH^3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} = CO + CH^4$$

L'aldéhyde formique de la réaction (1) se décompose également, et plus rapidement que l'aldéhyde acétique :

(5) $$HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} = CO + H^2$$

Enfin une trace d'éthène peut résulter de la réaction limitée :

(6) $$CH\equiv CH + H^2 \rightleftarrows CH^2=CH^2$$

« Trace » d'éthène puisque la réaction 5 qui fournit l'hydrogène de la réaction (6) est une réaction de second ordre par rapport à la scission de la molécule primitive d'oxyde d'éthène en CH² et $HC\begin{matrix}O \\ H\end{matrix}$. On néglige les traces d'éthène et de polybutènes. Les relations entre volumes sont les suivantes :

1° Le volume du butène — eu supposant une décomposition complète de HCOH (1) — est égal au quart du volume de l'hydrogène ;

2° La somme des volumes d'hydrogène et de méthane est égale au volume d'oxyde de carbone.

Or, on trouve :

		1re expérience	2e expérience
1	Vol. H^2	26.0	28.3
	1/4 vol. H^2	6.5	7.0
	Vol. C^4H^8	6.4	7.0
2°	Vol. H^2	26.0	28.3
	Vol CH^4	**17.7**	**15.0**
	Somme	43.7	43.3
	Vol. CO	45.7	44.7

Les réactions sont donc bien celles indiquées.

Quelles sont les réactions prépondérantes?

Réaction 1. — A chaque molécule de butène formé correspond la

(1) Ce qui est très probable à cause de la température élevée, voisine de 1200° à laquelle se trouvent finalement soumis les gaz qui traversent le tube en platine. Cette température élevée est due à la nature exothermique de l'ensemble des réactions qui se produisent pendant la pyrogénation. D'après W. Arthur Bone (*Bull. Soc. chim.* (3e série), t. **34**, p. 252) l'aldéhyde formique, entre 400° et 1125°, est rapidement décomposée en CO + H².

décomposition de quatre molécules d'oxyde d'éthène ; on a, pour le nombre N_1 de mol. mgr. d'oxyde d'éthène décomposées :

1re expérience : $$N_1 = \frac{4 \times 0.064 \times 2563}{22.41} = 29.28$$

2e expérience : $$N_1 = \frac{4 \times 0.070 \times 2387}{22.41} = 29.89$$

Réaction 2. — A chaque molécule d'acétylène formé correspond une molécule d'oxyde d'éthène décomposé :

1re expérience : $$N_2 = \frac{0.042 \times 2563}{22.41} = 4.804$$

2e expérience : $$N_2 = \frac{0.050 \times 2387}{22.41} = 5.326$$

Réaction 3. — Le nombre N_3 de molécules d'oxyde d'éthène décomposé est égal au nombre N_3 de molécules d'aldéhyde acétique libre, plus le nombre N''_3 de molécules d'aldéhyde acétique décomposé. Or, ce dernier nombre est lui-même égal à celui des molécules de méthane qui ont pris naissance pendant la pyrogénation. On a :

1re expérience : $$N'_3 = \frac{71.0}{44.04} = \ldots\ldots \quad 1.611$$

$$N''_3 = \frac{0.177 \times 2563}{22.41} = 20.243$$

$$N_3 = \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 21.854$$

2e expérience : $$N'_3 = \frac{112.5}{44.04} = \ldots\ldots \quad 2.555$$

$$N''_3 = \frac{0.150 \times 2387}{22.41} = 15.977$$

$$N_3 = \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18.532$$

Ainsi, sur 100 molécules d'oxyde d'éthène décomposé, les nombres suivants le sont, respectivement, d'après les trois équations :

Réactions	Nombres de molécules décomposées — 1re expérience	2e expérience
1........	$100 \frac{29.280}{55.938} = 52$	$100 \frac{29.890}{53.748} = 56$
2........	$— \frac{4.804}{55.938} = 9$	$— \frac{5.326}{53.748} = 10$
3........	$— \frac{21.854}{55.938} = 39$	$— \frac{18.532}{53.748} = 34$
	100	100

Les réactions 1 et 3 dans lesquelles l'oxygène reste encore fixé à

du carbone par ses deux liaisons sont prépondérantes. La réaction 2 dans laquelle l'oxygène de l'oxyde se détache n'affecte que le 1/10 à peine des molécules d'oxyde d'éthène décomposé :

La réaction 1 dont l'origine est la simple scission de la molécule d'oxyde d'éthène en un groupe méthène et une molécule de méthanal est plus importante que la réaction 3.

On a dit qu'il est possible d'évaluer approximativement la température à laquelle se trouvent portés brusquement les gaz décomposés par la chaleur.

Toutes les réactions de décomposition se sont produites à l'état gazeux et à pression constante. Les voici indiquées, avec, sous chaque corps, sa chaleur de formation, depuis les éléments, dans l'état actuel des réactions :

$$\begin{array}{lcl} 4\,C^2H^4O & = & 4\,HC\!\left\langle {}^{O}_{H} \right. + C^4H^8 \\ -(4 \times 17.7)(1) & & +4\,.\,x \quad +2.6 \end{array} \Bigg\}\ \text{Chal. de réact. : } C_1 = x - 17.05$$

$$\begin{array}{lcl} C^2H^4O & = & H^2O + C^2H^2 \\ +17.7 & & +53.6\,(2) - 58.1 \end{array} \Bigg\}\ \text{Chal. de réact. : } C_2 = -22.2$$

$$\begin{array}{lcl} C^2H^4O & = & CH^3C\!\left\langle {}^{O}_{H} \right. \\ +17.7 & & +51.1 \end{array} \Bigg\}\ \text{Chal. de réact. : } C_3 = \ 33.4$$

$$\begin{array}{lcl} CH^3C\!\left\langle {}^{O}_{H} \right. & = & CO + CH^4 \\ +51.1 & & +26.1 + 18.9 \end{array} \Bigg\}\ \text{Chal. de réact. : } C_4 = -\ 6.1$$

$$\begin{array}{lcl} HC\!\left\langle {}^{O}_{H} \right. & = & CO + H^2 \\ +x & & +26.1 \end{array} \Bigg\}\ \text{Chal. de réact. : } C_5 = 26.1 - x$$

En moyenne, les fractions de molécule d'oxyde d'éthène décomposé suivant les réactions 1, 2 et 3 sont, respectivement. 0,54, 0,09, 0,37. Une molécule d'oxyde d'éthène, en se décomposant suivant ces trois réactions, dégage :

$$0.54C_1 + 0.09C_2 + 0.37C_3 = 1.15 + 0.54x$$

La décomposition de $CH^3C\!\lessgtr^{O}_{H}$ qui résulte de la réaction 3 n'est que partielle ; le coefficient de décomposition est :

$$\frac{\dfrac{0.177 \times 2563}{22.41}}{\dfrac{71}{44.04} + \dfrac{0.177 \times 2563}{22.41}} = 0.926 \quad \text{dans la première expérience}$$

(1) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **27**, p. 374.

(2) Vers 1200°, d'après les données de M. Berthelot, *Thermochimie* II, p. 46.

et :

$$\frac{\frac{0.15 \times 2387}{22.41}}{\frac{112.5}{44.04} + \frac{0.15 \times 2387}{22.41}} = 0.862 \quad \text{dans la seconde,}$$

soit, en moyenne : 0,9.

La chaleur dégagée par la réaction (4) est donc égale à :

$$0.37 \times 0.9 \times C_4 = -2.03$$

Quant à la réaction (5), on l'a admise totale et l'expérience confirme cette hypothèse ; la chaleur due à cette réaction est :

$$0.54 C_5 = 14.09 - 0.54x$$

La pyrogénation d'une molécule-gr. d'oxyde d'éthène dégage donc, à pression constante, la quantité de chaleur suivante, en calories kilog. :

$$C = 1.15 + 0.54x - 2.03 + 14.09 - 0.54x = 13,21$$

Dans quel intervalle de temps se produit ce dégagement de chaleur?

Pour la première expérience, le coefficient de décomposition de l'oxyde d'éthène est $\frac{2.541}{2.76} = 0.925$; mais puisque le nombre 2.76 est trop fort la valeur de ce coefficient est certainement plus rapprochée de 0.95. Il en résulte que, pour chaque molécule d'oxyde d'éthène pénétrant dans le tube en platine, il en sort un nombre fractionnaire égal à :

$$0.52 \times 1/4 + 0.52 \times 2 + 0.09 \times 2 + 0.39(1 - 0.926) +$$
$$[0.39 \times 0.926 \times 2]\, 0.95 + 0.05 = 2.05$$

C^4H^8 (de $HC{\overset{O}{\lessdot}}H$) $CO + H^2$ $C^2H^2 + H^2O$ $CH^3C{\overset{O}{\lessdot}}H$ libre $CO + CH^4$ (de $CH^3C{\overset{O}{\lessdot}}H$)

Le nombre moyen de molécules qui traversent le tube, pour une qui y pénètre, est égal à : $\frac{1 + 2.05}{2} = 1.525$. Or, pour le coefficient de décomposition 0.95, $\frac{2700 \text{ mgr.}}{44} = 61.3$ molécules mgr. d'oxyde ont pénétré et, puisque la durée de l'expérience est de 69 secondes, le nombre moyen de molécules traversant le tube par seconde est :

$$\frac{61.3 \times 1.525}{69} = 1^{\text{mol}},35$$

ce qui, à $t = 1150°$ et à 760 mm., correspond à un volume de : $1,35 \times 22,4 \times (1 + \alpha t) = 158$ cc. Comme la capacité chauffée du tube de 2 mm. de diamètre est $3.142 \times 110 = 345,6$ mmc., les gaz chauds n'y séjournent que pendant $\frac{0.3456}{158} = 0^s,0022$, soit un peu plus de 2 millièmes de seconde.

En réalité, parce que les vapeurs d'oxyde sont froides en pénétrant dans le tube, la température moyenne des gaz n'y est que d'environ 600° qui correspondent à un volume de 97 cc. et à une durée de séjour de $0^s,0036$, soit 4 millièmes de seconde environ.

Malgré cette faible durée, la décomposition de l'oxyde d'éthène est sensiblement totale parce que les réactions qui se produisent sont exothermiques. Grâce à la vitesse de passage de près de 30 mètres par seconde des gaz dans le tube en platine, celui-ci, malgré sa conductibilité, finit par acquérir, même à plusieurs centimètres hors de la flamme, à la sortie des gaz, la température de ceux-ci. On peut constater ainsi que cette température est supérieure à celle de la partie moyenne du tube. En considérant la différence d'éclat du tube, on constate, d'après des expériences comparatives faites précédemment, qu'une différence de température d'une cinquantaine de degrés existe dans les deux régions considérées du tube, donc aussi différence de température des gaz qui y circulent rapidement.

On peut maintenant voir quel est l'échauffement des gaz dû à la chaleur dégagée par l'ensemble des réactions de pyrogénation.

D'après Berthelot (thermochimie I, p. 49), la chaleur spécifique moléculaire, à pression constante, d'un gaz parfait contenant n atomes par molécule gr. est donnée par l'expression :

$$C = 2.4n + 2 \text{ cal.-gr.}$$

Cette relation et les données précédentes permettent de dresser le tableau suivant relatif à la première expérience.

Nature du gaz	Fraction mol.-gr. pour 1 mol.-gr. C^2H^4O	Chaleur spéc. mol.-gr. à p. c. du gaz	Chal. spéc. corr. à la fract. mol. formée
	mol.-gr.	cal.-gr.	cal.-gr.
C^4H^8 $(0.52 \times {}^1/_4)$	0.13	30.8	4.00
CO $(0.52 + 0.39 \times 0.926)$ ...	0.88	6.8	5.98
H^2	0.52	6.8	3.53
CH^4 (0.39×0.926)	0.36	14.0	5.04
H^2O	0.09	9.2	0.93
C^2H^2	0.09	11.6	1.04
$CH^3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$ $(0.39(1 - 0.926))$.	0.03	18.8	0.56
		Somme........	21.08

Enfin, la chaleur spécifique moléculaire de l'oxyde d'éthène étant égale à 18.8, la chaleur spécifique moléculaire gr. qui correspond à une molécule gr. d'oxyde d'éthène pyrogénée est égale à :

$$C = 21.08 \times 0.95 + 18.8 \times 0.05 = 21.0 \text{ cal.-gr.}$$

L'élévation moyenne de la température du gaz due au dégagement de chaleur de la pyrogénation est alors :

$$\theta = \frac{13210}{21} = 629°$$

La température du tube en platine, un peu au delà du milieu de la flamme, vers la sortie des gaz, est de 1150°; celle des gaz, un peu au delà de la flamme vers la sortie des gaz, est, d'après ce qu'on a dit plus haut, 1150 + 50 = 1200°. Il en résulte que les gaz, avant la pyrogénation et au moment où elle se produit, sont portés brusquement, en deux millièmes de seconde environ, à une température moyenne voisine de 1200 — 629 = 571°, soit une température voisine de 600° centigrades au-dessus du 0, point de fusion de la glace.

N° 22. — Sur le mode de décomposition pyrogénée brusque à haute température, de l'aldéhyde cinnamique; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(1.12.1925.)

Le dispositif expérimental est celui déjà décrit (1). Il présente ici un inconvénient. Pendant la pyrogénation de l'essence de canelle il y a production de carbone libre ou de produits carbonés très condensés qui ne tardent pas à obstruer le canal du tube chauffé, rendant impossible la continuation de l'expérience. L'étude de la décomposition de l'aldéhyde cinnamique n'est donc possible qu'à la condition de faire passer les vapeurs dans le tube assez rapidement pour que les produits carbonés soient entraînés hors du tube au fur et à meure de leur formation.

En cinq minutes, les vapeurs de 11gr,51 d'aldéhyde passent dans le tube chauffé. Le volume de gaz recueilli est de 1100 cc. à 0 et 760; ce gaz présente la composition suivante, sur 100 volumes :

Oxyde de carbone	73.0
Hydrogène	9.0
Vapeurs de benzène	3.1
Ethylèue	3.6
Acétylène	8.7
Méthane	2.6
	100.0

D'après cette composition, la masse du gaz recueilli est égale à 1gr,31. D'autre part il y a 9gr,53 de liquide condensé dans le réser-

(1) *C. R.*, t. 165, 1917, p. 703.

voir en platine, liquide dont une certaine quantité a été entraînée avec les fumées noires qui ont pris naissance dans la pyrogénation.

Le produit condensé dans le réservoir est soumis à la distillation. Jusqu'à 146° passe un liquide d'odeur fortement benzénique. Il est traité par le brome en léger excès à la lumière diffuse, les premières gouttes de brome tombant dans le liquide distillé produisent le bruit du fer rougi plongé dans l'eau. Le benzène non attaqué est séparé par évaporation, le résidu bromé est recristallisé dans l'alcool. Les cristaux obtenus fondent à 72°, point de fusion du bromure de styrolène. Miller et Erdmann donnent 73°.

Le très léger excès de brome ajouté au mélange d'hydrocarbures est déterminé par dosage à l'hyposulfite.

La masse de brome fixée étant alors donnée, les proportions de benzène et de styrolène dans le liquide distillé sont déterminées : Sur 100 parties du mélange, 25 parties de benzène et 75 de styrolène. Cette composition est contrôlée par l'analyse élémentaire. Brûlés dans le tube de quartz, dans un excès d'oxygène, 0gr,123 du mélange composant la première fraction du liquide distillé, donnent 0gr,4115 de CO^2 et 0gr,0922 d'eau, Ceci correspond à la composition suivante :

C....................	91.22
H....................	8.45
	99.67

Or un mélange de 25 parties de benzène et de 75 parties de styrolède présente la composition élémentaire :

C....................	92.24
H....................	7.76
	100.00

11gr,51 de vapeurs d'aldéhyde sont passés dans le tube, le liquide condensé dans le réservoir en platine pèse 9gr,53, la partie entraînée avec les fumées noires pèse 11gr,51 — (9gr,53 + 1gr,31) = 0gr,67, 1gr,31 étant le poids du gaz recueilli.

Sur 8gr,70 de liquide du réservoir, la première partie du fractionnement pèse 0gr,72. Sur la totalité du liquide, le poids de la première partie du fractionnement est :

$$(9.53 + 0,67)\,\frac{0.72}{8.70} = 0^{gr}.845$$

La distillation est poursuivie jusqu'à 150°. Elle donne, sur un poids primitif de 8gr,70, 0gr,56 d'un liquide principalement composé de styrolène, soit 0gr,656 sur la fraction totale de 9gr.53 + 0gr,67.

Après séparation des parties volatiles jusqu'à 150°, le résidu est traité par un excès d'une solution saturée de bisulfite de potassium pour fixer l'aldéhyde cinnamique qu'il contient. Au bout de quelques jours, la partie aqueuse est séparée, le précipité cristallin de la combinaison bisulfitique desséché dans l'air sec puis épuisé par

l'éther absolu. L'éther évaporé, il reste un résidu un peu pâteux, pesant environ 0gr,6 qui, recristallisé dans l'alcool, donne des lamelles blanches fusibles à 118°, point de fusion du distyrolène; Engler et Leist donnent 117, et Miller 119°.

D'après ces résultats, les décompositions et réactions principales produites dans la pyrogénation de l'aldéhyde cinnamique sont les suivantes :

1° Une décomposition primaire de l'aldéhyde en oxyde de carbone et styrolène :

$$(1) \qquad C^6H^5CH{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}/\!\!/O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} = CO + C^6H^5{-}CH{=}CH^2$$

2° Une décomposition secondaire limitée d'une partie du styrolène (1) en acétylène et benzène :

$$(2) \qquad C^6H^5CH{=}CH^2 \rightleftarrows C^2H^2 + C^6H^6$$

une partie de l'acétylène se trouvant hydrogénée — hydrogène libre du mélange gazeux — avec formation d'éthylène.

3° Une décomposition primaire ou secondaire profonde, avec formation de carbone libre ou de composés carbonés très condensés, d'hydrogène, et d'hydrocarbures gazeux.

Des données expérimentales, et en tenant compte de la masse de benzène contenue dans le gaz — (0gr,119) — il résulte que les 27 centièmes environ de la masse d'aldéhyde évaporée se sont décomposés suivant la réaction 1. Cette réaction 1 est la réaction primaire principale de la décomposition de l'aldéhyde cinnamique par chauffage brusque à température élevée. Ce mode de décomposition est analogue à celui des aldéhydes déjà étudiées. C'est la scission la plus simple de ces composés contenant un groupement aldéhydique $-C\begin{smallmatrix}O \\ H\end{smallmatrix}$ combiné à un radical hydrocarboné, saturé ou non.

N° 23. — Transpositions moléculaires des α-céto-alcools ; par M. Al. FAVORSKY.

(16.7.1925.)

Les transpositions moléculaires des α-glycols en général et des pinacones en particulier ont été, pendant ces dernières années, l'objet de l'attention de plusieurs auteurs. J'ai réussi avec mes collaborateurs à découvrir le pendant de ces transpositions : les transpositions moléculaires analogues des α-céto-alcools.

Ces transpositions ont lieu quand on chauffe les solutions alcooliques des céto-alcools avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans un tube scellé à 120-130°. Dans ces conditions

(1) Une fraction de ce styrolène se polymérise pour donner du distyrolène.

l'éthyl-butyrylcarbinol se transforme en propylpropionylcarbinol :

(I) $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow$
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$

Le méthylpropionylcarbinol se transforme en éthylacétylcarbinol :

(II) $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CH^3\text{-}CH^3$

Ces deux transpositions furent études en collaboration avec Mme E. Vénus-Daniloff.

Le méthyltrlméthylacétylcarbinol se transforme en butyltertiaire-acétylcarbinol :

(III) $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C{\equiv}(CH^3)_3 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}C{\equiv}(CH^3)_3$

étudié en collaboratlon avec M. Wassilieff.

Le diméthylisobutyrylcarbinol se transforme en méthylisopropylacétylcarbinol :

(IV) $(CH^3)_2{>}COH\text{-}CO\text{-}CH{<}(CH^3)_2 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}C(CH^3)OH\text{-}CH{<}(CH^3)_2$

L'oxocténol de Boutleroff se transforme en méthylbutyltertiaire-acétylcarbinol :

(V) $(CH^3)_2{>}C\overset{O}{—}COH\text{-}C{\equiv}(CH^3)_3 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}C(CH^3)OH\text{-}C{\equiv}(CH^3)_3$

Ces deux dernières transpositions furent étudiées en collaboration avec Mlle A. Oumnoff.

La structure des produits obtenus lors de ces transpositions moléculaires a été prouvée par leurs transformations en glycols par l'action du méthyliodure de magnésium et par l'oxydation subséquente de ces glycols. Dans le premier cas on a obtenu l'acide butyrique et la méthyléthylcétone, dans le deuxième l'acide propionique et l'acétone, dans le troisième l'oxocténol.

Par oxydation directe du méthylisopropylacétylcarbinol on a obtenu la méthylisopropylcétone et par oxydation du méthylbutyltertiaireacétylcarbinol on a obtenu la pinacoline. Dans tous les cas de transpositions moléculaires des α-céto-alcools, qui ont été étudiés, nous avons des réactions d'oxydation et de réduction intramoléculaires, qui se produisent en même temps. Chez les alcools secondaires nous voyons un changement de place entre le carbonyle et le groupe alcool secondaire; le carbonyle se réduit, le groupe alcool secondaire s'oxyde. Dans le cas des alcools tertiaires, le

carbone du carbonyle reçoit non seulement l'hydrogène, mais aussi le radical, qui était lié au groupe alcool tertiaire.

La transposition de l'oxocténol, qui est un oxyde-alcool, nous donne le droit de conclure, que, dans le cas des α-céto-alcools, les transpositions se font en passant par des oxyde-alcools intermédiaires instables. Pour les α-céto-alcools secondaires nous avons le schéma suivant :

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CO \\ | \\ CHOH \\ | \\ R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \quad R \\ \quad | \\ \ulcorner\!\rightarrow C\text{-}OH \\ | \qquad | \!>\! O \\ H\text{—}C \\ \quad | \\ \quad R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{array}$$

et pour les α-cétoalcools tertiaires le schéma :

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CO \\ | \\ C\text{-}OH \\ \diagup \diagdown \\ R \quad R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ C\text{-}OH \\ | \!>\! O \\ C \\ \diagup \diagdown \\ R \quad R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R' \quad R \\ \diagdown \diagup \\ C\text{-}OH \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{array}$$

Il faut encore souligner que dans tous les cas étudiés le groupe carbonyle tâche de prendre une position plus proche de la fin de la chaîne, et, s'il est possible, de faire partie du groupe acétyle. Cette tendance du groupe carbonyle doit être prise en considération quand on étudie les réactions de déshydratation des α-glycols en général et des pinacones en particulier, parce que ces réactions sont aussi des réactions d'oxydation et de réduction intramoléculaires, suivies d'élimination d'eau.

Le méthylbenzoylcarbinol, obtenu par M. Auwers à partir du bromure de l'éthylphénylcétone, en passant par l'éther acétique (1), a un intérêt spécial. Ce céto-alcool distille à 125° sous 13 mm., sa semicarbazone fond à 188-189°; la réaction de sa formation détermine sa structure. L'étude, en collaboration avec Mlle E. Kotchergine, de son comportement par chauffage en solution alcoolique avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans un tube scellé à 120-130° a montré qu'il se transforme dans ces conditions en phénylacétylcarbinol :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \longrightarrow \underset{\diagdown \ O \ \diagup}{C^6H^5C(OH)\text{-}CH}\text{-}CH^3 \longrightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

obtenu par M. Wren (2) en faisant réagir le méthyliodure de magnésium sur l'amide de l'acide phénylglycolique. Le céto-alcool obtenu

(1) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 1177.

(2) *Journ. chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1592.

par Wren distillait à 138-140° sous 23 mm. et donnait une semicarbazone, fondant à 194°. Le céto-alcool obtenu par nous lors de la transposition moléculaire distillait à 115-119° sous 16 mm. et donnait une semicarbazone, qui fondait à 195°. Cette transposition présente un intérêt spécial, car le même phénylacétylcarbinol fut obtenu par M. Neuberg (1) au moyen de la soi-disant « carboligase » des aldéhydes acétique et benzoïque dans les conditions de la fermentation alcoolique, la semicarbazone obtenue fondait aussi à 194°, c'est pourquoi il fut très naturel d'essayer d'obtenir notre transformation dans les conditions de la fermentation alcoolique

Nous avons pris 750 gr. de sucre de canne, 17 litres d'eau et 1 kilo de levure de bière basse semi-liquide. La fermentation commença à la température ordinaire presqu'aussitôt. Le méthylbenzoylcarbinol, en quantité de 73 gr., fut introduit en plusieurs parties en agitant continuellement toute la liqueur. Au bout de 3 jours, quand la fermentation fut achevée, et la levure tombée au fond, la liqueur fut séparée et épuisée deux fois à l'éther; n'ayant plus d'éther, on n'a pas pu épuiser davantage. Les solutions éthérées furent séchées sur du carbonate de soude fondu et l'éther fut évaporé; le résidu, qui pesait 34 gr. fut distillé dans le vide.

Après 5 distillations sous 23 mm. les fractions suivantes furent obtenues :

I 50-70° : 3 gr.; II 131-137° : 3 gr.; III 138-141° : 6 gr.; IV 141-151° : 1 gr.; V 151-162° : 6 gr.; VI 162-163° : 13 gr.

La fraction III répond au phénylacétylcarbinol, obtenu par M. Wreu; la semicarbazone, qui en fut préparée fondait à 195°.

Nous comptons que notre étude n'est pas encore achevée, mais on peut déjà dire à présent, que la transformation du méthylbenzoylcarbinol en phénylacétylcarbinol, que nous avons obtenue sous l'influence catalytique de l'acide sulfurique a lieu aussi dans les conditions biologiques.

Les faits relatés dans les travaux de M. Neuberg, donnent le droit d'admettre que dans ces conditions nous avons d'abord la synthèse du méthylbenzoylcarbinol, qui subit plus tard une transposition moléculaire en phénylacétylcarbinol, parce que dans certains cas il a obtenu une semicarbazone qui fondait à 188-189° (2).

La question se pose naturellement de savoir sous quelle influence cette transposition a lieu dans les conditions biologiques. Faut-il admettre une nouvelle enzyme, qu'on pourrait nommer « transformase »? Je crois que ce n'est pas du tout nécessaire, et je pense encore, que si l'on prend en considération, que toutes les étapes du processus de la transformation de glucose pendant la fermentation alcoolique, que l'on admet à présent, sont des réactions d'oxydation et de réduction qui s'écoulent en même temps et qui ont lieu à l'intérieur d'une molécule d'un des produits intermédiaires, ou entre deux molécules du même produit, ou de deux produits différents, qui se produisent avec ou sans élimination ou addition d'eau, la

(1) *Biochem. Zeitschr.*, 1922, t, **128**, p. 611 et ses autres travaux sur la carboligase.

(2) *Biochem. Zeitschr.*, 1921, t. **115**, p. 300.

molécule restant intacte ou subissant une décomposition ; en prenant, dis-je, tout ceci en considération il faut admettre que toute différence de principe disparait entre toutes ces transpositions et qu'elles peuvent être influencées toutes par une seule enzyme, qu'on pourrait nommer « oxydoréductase » de la fermentation alcoolique.

$$\begin{array}{c}CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ \hline CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\end{array} \quad \rightarrow H^2O + \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\end{array} \; ; \quad \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ \\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH\end{array} + H^2O \rightarrow$$

$$\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ COOH\\ \hline CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ \hline CO^2\end{array} \; ; \quad \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ \\ C{\lessgtr}^{O}_{H}\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{array} + H^2O \rightarrow \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CH^2OH\\ \hline COOH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{array}$$

Le rôle de l'eau et les mécanismes des transpositions analogues ont été donnés par moi dans un mémoire imprimé en 1895 (1).

(Léningrad, Université, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 24. Sur les méthylalcoylglycérines, $CH^3.(CHOH)^3.R$; par MM. Raymond DELABY et Georges MOREL.

(11.1.1926.)

Les méthylalcoylglycériues ont été entrevues en 1908 par J. Reif (2) dans l'oxydation permanganique des propénylalcoylcarbinols $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R$. L'un de nous (3) ayant établi une méthode commode de préparation des α-monoalcoylglycérines $CH^2OH\text{-}(CHOH)^2\text{-}R$, nous avons cherché à déterminer si ce procédé présentait les mêmes avantages dans le cas présent. Nous avons également appliqué à cette synthèse les principes d'une autre méthode qui a donné de bons résultats à MM. Pastureau et Bernard (4)

(1) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1895, t. **27**, p. 47.
(2) J. Reif, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2741.
(3) R. Delaby, *Bull.* [4], 1920, t. **27**, p. 609 et 1923, t. **33**, pp. 602 et 711.
(4) Pastureau et H. Bernard, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1555 et 1923, t. **176**, p. 1409.

dans l'obtention de la tétraméthylglycérine. Enfin, MM. Fourneau et Puyal (1). ayant facilement préparé quelques bromhydrines par action de l'eau de brome vieille de quelques jours sur les carbures éthyléniques, nous avons essayé de fixer de cette manière les éléments de BrOH sur la double liaison des propénylalcoylcarbinols. La comparaison de ces différents procédés fait l'objet de ce mémoire.

I. — Préparation des propénylalcoylcarbinols.

CH^3-CH=CH-CHOH-R

Ces alcools secondaires non saturés résultent de la condensation de l'aldéhyde crotonique avec les composés organo-magnésiens mixtes. C'est par cette méthode qu'ont été obtenus les trois premiers termes de la série : le méthyl-propénylcarbinol (R^t 46,50/0) (2), l'éthylpropénylcarbinol (R^t 65 0/0) (6) et le propylpropénylcarbinol (R^t 44 0/0) (3).

Nous avons suivi la même voie et cherché à améliorer, si possible, les rendements en ces matières premières des méthylalcoylglycérines, d'une part en ne condensant que la proportion d'aldéhyde correspondant à la quantité de magnésien réellement formée et déterminée au moyen de l'élégante méthode de MM. Job et Reich (4), d'autre part, en tenant compte des observations faites par l'un de nous (5) à l'occasion de condensations analogues au moyen de l'acroléine. En travaillant dans ces conditions, les rendements passent respectivement à 66, 75 et 65 0/0 pour les alcools cités plus haut.

Les propénylalcoylcarbinols sont donc plus facilement accessibles que les vinylalcoylcarbinols obtenus de la même manière à partir de l'acroléine : les fractions supérieures sont peu abondantes, en général 2 à 7 gr. pour un magnésien préparé à partir de 24 gr. de Mg.

Partie expérimentale.

1° *Méthylpropénylcarbinol ou pentèn-2-ol-4*, $C^5H^{10}O$ ou CH^3-CH=CH-CHOH-CH^3. — L'organo-magnésien est préparé au moyen de 24 gr. de magnésium et 155 gr. d'iodure de méthyle. Le titrage indique 18 gr. de Mg à l'état de CH^3-Mg-I, on ajoute 52 gr. d'aldéhyde crotonique obtenu à partir du paraldéhyde (6). La condensa-

(1) E. Fourneau et J. Puyal, *Bull.* [4], 1922, t. **31**, p. 424.

(2) V. Grignard, *Ann. Ch. et Phys.* [7], 1901, t. **24**, p. 438 et E. E. Blaise et Courtot, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 372.

(3) J. Reif, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1603 et 1908, t. **41**, p. 2741.

(4) A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**. p. 1420. Le prélèvement de 1 ou 2 cc. de solution d'organo-magnésien n'est pas toujours commode avec les pipettes ordinairement en usage dans les laboratoires par suite de l'obstruction rapide de l'orifice d'écoulement : c'est le seul point délicat du dosage, et de cette opération dépend évidemment, en grande partie, l'exactitude de la mesure.

(5) R. Delaby, *Bull.* (4) 1923, t. **33**, p. 605.

(6) M. Delépine, *Ann. Ch. et Ph.* [8], 1909, t. **16**, p. 136.

tion est effectuée dans un mélange de glace et de sel, l'aldéhyde étant dissoute dans deux fois son volume d'éther anhydre et versée lentement au début et le refroidissement de la masse étant assuré par une agitation constante. La décomposition est effectuée d'abord par l'eau, puis par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué : on opère dans un mélange réfrigérant et l'on agite mécaniquement pour empêcher la magnésie de s'agglomérer et pour faciliter sa dissolution dans l'acide étendu. La solution éthérée décantée est lavée à l'eau, puis avec une solution très diluée de carbonate de soude, puis de nouveau à l'eau. On sèche sur SO^4Na^2, élimine l'éther par distillation et rectifie d'abord sous 80-85 mm. (point fixe 68-70°), ensuite à la pression ordinaire. On isole 42 gr. de méthylpropénylcarbinol entre 120 et 122°.

Allophanate, $C^7H^{12}O^3N^2$. — Préparé par la technique de M. Béhal (1) : en aiguilles blanches, soyeuses, feutrées F. 158°-159°.

Analyse. — Subst., 0gr,1910; SO^4H^2 0gr,1 N, 22cc,5. — Trouvé : N 0/0, 16,4. — Calculé pour $C^7H^{12}O^3N^2$, 16,2.

2° *Ethylpropénylcarbinol ou hexèn-2-ol-4*, $C^6H^{12}O$ ou CH^3-CH= CH-CHOH-C^2H^5. — Par condensation du bromure d'éthyle-magnésium titrant 16 gr. Mg avec 46 gr. d'aldéhyde crotonique, on obtient 50 gr. d'éthylpropénylcarbinol distillant à 66-67° sous 53 mm. et 136-139° à la pression atmosphérique. Rendement 75 0/0.

3° *Propylpropénylcarbinol ou heptèn-2-ol-4*, $C^7H^{14}O$ ou CH^3CH= CH-CHOH-C^3H^7. — Nous avons isolé 85 gr. de cet alcool entre 68 et 70° sous 20 mm. (155-157° à la pression ordinaire) en partant de 80 gr. d'aldéhyde crotonique condensés avec un bromure de propyle-magnésium contenant 27gr,4 de Mg à l'état de C^3H^7-Mg-Br. Rendement 65 0/0.

II. — Transformation des propénylalcoylcarbinols en méthylalcoylglycérines.

A. — *Oxydation permanganique.*

Ce fut la méthode suivie par Reif, lorsque les méthylalcoylglycérines furent préparées pour la première fois :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R + O + H^2O = CH^3\text{-}(CHOH)^3\text{-}R$$

Elle est le plus souvent un mode de formation : nous avons répété les expériences de Reif pour fixer les rendements de cette transformation. Les deux premiers termes ont été ainsi obtenus dans les proportions de 16 et 20 0/0 des chiffres théoriques.

Ces opérations obligent l'élimination désagréable d'une grande quantité d'eau pour l'obtention d'une petite quantité de glycérine.

Expériences : 1° Sur le méthylpropénylcarbinol. — On verse peu à peu 20 gr. de cet alcool non saturé dans une solution de 25 gr. de MnO^4K dans 2500 cc. d'eau en agitant vigoureusement. L'oxyde

(1) A. Béhal, *Bull.* [4], 1919, t. 25, p. 473.

de Mn est essoré et lavé. La solution aqueuse est distillée sous pression réduite et le résidu est épuisé par l'alcool absolu. Après élimination de l'alcool, on isole à la rectification 4gr,60 de diméthylglycérine $CH^3(CHOH)^3CH^3$ entre 153-155° sous 20 mm. Rendement 16 0/0. Le produit distillé est jaunâtre.

2° *Sur l'éthylpropénylcarbinol.* — 33 gr. de cet alcool oxydés par une solution de 35 gr. de MnO^4K dans 3 litres d'eau donnent finalement 9 gr. de méthyléthylglycérine, $Eb_4 = 130\text{-}131°$. Rendement 20 0/0.

B. — *Méthode à la chlorhydrine.*

Nous avons tenté de fixer les éléments de l'acide hypochloreux sur la double liaison des propénylalcoylcarbinols dans les conditions indiquées par MM. Pastureau et Bernard, puis de saponifier la chlorhydrine ou le mélange des chlorhydrines formées par le carbonate de potassium en solution aqueuse à l'ébullition, réactions exprimées par le schéma suivant :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R \xrightarrow{+ClOH} \begin{cases} CH^3\text{-}CHCl\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R \\ CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHCl\text{-}CHOH\text{-}R \end{cases}$$

$$\xrightarrow{+H^2O} CH^3\text{-}(CHOH)^3\text{-}R$$

Cette méthode a été expérimentée sur l'éthyipropénylcarbinol. La chlorhydrine est assez peu stable vis-à-vis de la chaleur : à la rectification, même dans le vide, elle se décompose partiellement. Dans une expérience, toute la chlorhydrine s'est transformée en produits indistillables. Le meilleur rendement obtenu a été de 12 0/0 du chiffre théorique.

Expérience. — On épuise 80 gr. d'hypochlorite de calcium par de l'eau de manière à obtenir 1 litre de solution renfermant 28gr,5 de Cl actif. On ajoute 40 gr. d'acide borique pour déplacer l'acide hypochloreux puis goutte à goutte et en agitant vigoureusement 25 gr. d'éthylpropénylcarbinol. Après 12 heures de repos la solution est épuisée à l'éther; ce solvant est éliminé de la solution séchée sur SO^4Na^2. Par rectification on isole entre 112 et 120° sous 5 à 9 mm. 10 gr. de produit présentant l'indice de saponification suivant :

Substance : 0gr,7851	KOH alc. *n* : 4cc,5
Trouvé ClH 0/0 : 20,9	Calculé 0/0 : 23,9 pour $C^6H^{13}O^2Cl$

La chlorhydrine impure est saponifiée par une solution aqueuse de CO^3K^2 (9 gr. dans 18 cc. d'eau) à l'ébullition à reflux pendant une demi-heure. Après évaporation de l'eau, extraction par l'alcool absolu et élimination de ce solvant, on obtient 4 gr. de méthyléthylglycérine distillant entre 130 et 131° sous 4 mm. Rt 12 0/0.

C. — *Méthode à l'eau de brome.*

MM. Fourneau et Puyai, reprenant la réaction de Head et Hook ont préparé plusieurs bromhydrines en faisant réagir de l'eau de brome à 2 0/0, vieille de quelques jours, sur divers carbures éthyléniques : propylène, butylène symétrique, amylène et propénylbenzène.

Il nous a semblé intéressant de fixer ainsi les éléments de BrOH sur la double liaison des propénylalcoylcarbinols et de passer ensuite de la bromhydrine ou du mélange des bromhydrines obtenues :

CH^3-CHBr-CHOH-CHOH-R et CH^3-CHOH-CHBr-CHOH-R

aux méthylalcoylglycérines correspondantes par saponification au moyen du carbonate de potassium. Le résultat n'est guère plus satisfaisant que par la méthode à la chlorhydrine : expérimenté sur le même alcool, on a obtenu 13,4 0/0 de la théorie en méthyléthylglycérine.

Expérience. — A un litre d'eau de brome à 2 0/0, vieille de 3 jours, on ajoute 25 gr. d'éthylpropénylcarbinol pour obtenir la décoloration. La solution est saturée par du sel, puis extraite par l'éther. Après séchage de la solution éthérée sur SO^4Na^2 et élimination du solvant, on recueille, à la rectification, la combinaison bromée à 140° sous 35 mm.

La saponification alcaline et l'extraction de la glycérine sont effectuées comme dans l'expérience précédente : 4^{gr},50 de méthyléthylglycérine distillent à 155-156° sous 20 mm. (Rendement 13,4 0/0 par rapport à l'alcool mis en œuvre).

D. — *Méthode à la dibromhydrine.*

Par ce procédé indirect de fixation de deux oxhydriles sur la double liaison des vinylalcoylcarbinols, l'un de nous a réussi à établir un véritable procédé de préparation des α-alcoylglycérines. Il était donc tout naturel d'essayer parallèlement d'appliquer aux propénylalcoylcarbinols les diverses transformations que comporte la synthèse. Celles-ci se traduisent par le schéma suivant :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R \xrightarrow{+\ Br^2} CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$\xrightarrow{+\ 2CH^3COOM} CH^3\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$\xrightarrow{+\ CH^3OH} CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R$$

Les réactions furent conduites rigoureusement de la même manière que pour les alcoylglycérine et les résultats des opérations furent en tous points analogues. C'est ainsi que l'acétylation en milieu acétique donne un mélange d'acétines par suite de l'éthé-

rification partielle de la fonction alcool de la dibromhydrine; il a été également observé que l'alcoolyse par l'alcool méthylique ne permet pas d'isoler d'emblée la glycérine pure et une saponification à la chaux, employée en quantité théorique, et sous pression est indispensable pour obtenir l'espèce pure.

Pour l'exposé théorique de ces diverses transformations nous renvoyons donc au mémoire sur les alcoylglycérines (1). Les triols préparés par cette méthode sont complètement incolores alors qu'ils sont toujours jaunâtres lorsqu'on les obtient par les trois autres procédés (principalement par oxydation permanganique).

Un point particulier est à signaler. Le rendement des préparations en méthylalcoylglycérines est sensiblement inférieur à celui obtenu dans celles des alcoylglycérines : 42 0/0 pour la diméthylglycérine $\alpha\alpha'$ par exemple contre 60 0/0 pour l'α-éthylglycérine isomère. Cela tient à ce que dans l'acétylation, il y a enlèvement partiel des éléments de l'acide bromhydrique à la dibromhydrine avec production en quantité appréciable d'un composé non saturé monobromé :

$$CH^3\text{-}CH{=}CBr\text{-}CHOH\text{-}R \quad \text{ou} \quad CH^3\text{-}CBr{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R$$

ou leur mélange. Nous avons d'ailleurs pu fixer Br^2 sur la double liaison et isoler le dérivé tribromé :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CBr^2\text{-}CHOH\text{-}R \quad \text{ou} \quad CH^3\text{-}CBr^2\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}R$$

Mais cette perte est compensée par une facilité plus grande d'obtention des propénylalcoylcarbinols, de sorte qu'à partir de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique les monoalcoylglycérines et les méthylalcoylglycérines sont également accessibles maintenant.

Nous avons ainsi préparé :

		Points d'ébullition	Rendements 0/0 à partir des alcools
Diméthylglycérine......	$CH^3(CHOH)^3CH^3$	152-153°/19mm	42
Méthyléthylglycérine....	$CH^3(CHOH)^3C^2H^5$	155-156°,5/20mm	38
Méthylpropylglycérine..	$CH^3(CHOH)^3C^3H^5$	162-164°/25mm	31

Ces glycérines sont des liquides épais, visqueux, à saveur brûlante et légèrement amère lorsqu'elles viennent d'être préparées. Conservées dans le vide sulfurique, elles ont cristallisé partiellement; la cristallisation amorcée est excessivement lente. Il est donc possible que ces composés retiennent énergiquement les

(1) R. Delaby, *loc. cit.* On trouvera également l'exposé plus détaillé de ces recherches dans la thèse de doctorat en pharmacie de G. Morel, 1926, Faculté de pharmacie de Paris.

dernières traces d'eau empêchant ainsi une cristallisation rapide et complète. De plus, observons que les méthylalcoylglycérines contiennent trois atomes de carbone asymétrique (à l'exception de la diméthylglycérine qui n'en renferme que deux) : quatre racémiques sont donc susceptibles d'existence (un racémique et deux inactifs par nature pour la diméthyl); nous pouvons donc nous trouver en présence de ces divers isomères dont les uns peuvent être liquides et les autres solides et dont le mélange peut n'être pas cristallisable. Des cristaux, en quantité suffisante, ont pu être isolés par essorage dans le cas de la méthyléthylglycérine : au bain de mercure, ils sont fusibles vers 47° avec ramollissement un peu au-dessous du point de fusion (son isomère, la propylglycérine, fond vers 60-62°).

Partie expérimentale.

1° *Diméthylglycérine ou pentanetriol-2.3.4*, $C^5H^{10}O^3$ ou $CH^3(CHOH)^3CH^3$. — Nous ne rapportons que deux essais, l'un dans lequel l'acétylation a été faite au moyen de l'acétate de potassium et où l'on a isolé le dérivé monobromé non saturé, l'autre effectué au moyen de l'acétate de plomb et où le rendement est légèrement supérieur.

a) 50 gr. de méthylpropénylcarbinol sont dissous dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable. Dans la solution refroidie dans la glace on verse peu à peu 93 gr. de brome sec. Repos 12 heures.

On ajoute 125 gr. d'acétate de potassium récemment fondu et finement pulvérisé (théorie 114 gr.) et chauffe pendant 16 heures au bain d'huile maintenu entre 140 et 150°. La masse est remuée constamment par un agitateur rotatif mécanique de manière à répartir également la chaleur et à disloquer les croûtes du bromure qui se dépose au fond du ballon. Après refroidissement, on essore; le bromure séparé est lavé à l'éther : recueilli 105 gr. pour 138 gr. théoriques. Ce solvant est éliminé par distillation et le résidu est joint au liquide provenant de l'essorage. Ce dernier renferme, outre le mélange d'acétines une petite quantité d'acétate n'ayant pas réagi et soluble dans l'acide acétique : on le distille dans le vide à sec. On lave encore à l'éther l'acétate résiduel et après élimination du solvant le liquide restant est ajouté au liquide acide distillé. On sépare finalement l'acide acétique par distillation. 95 gr. d'acétines brutes sont recueillis bouillant au-dessus de 125°.

Dans une expérience préliminaire, on avait rectifié soigneusement le mélange d'acétines, et les chiffres trouvés à l'analyse indiquent que l'on se trouve — comme dans le cas des α-alcoylglycérines — en présence d'un mélange de di- et de triacétine. Ainsi, la principale fraction 145-150° sous 21 mm. isolée au premier tour de rectification possédait un indice de saponification de 59,1 0/0 exprimé en acide acétique et les chiffres théoriques sont les suivants : monacétine 37,03, diacétine 58,8 et triacétine 73,1 0/0. Par la suite, on s'est contenté de séparer l'acide acétique pour soumettre à l'alcoolyse le produit brut ne distillant pas à 125° sous pression réduite.

L'alcoolyse est toujours effectuée au moyen de 6 molécules d'alcool méthylique pour une de propénylalcoylcarbinol mis en œuvre et quel que soit le rendement obtenu en mélange d'acétines; en outre l'alcool méthylique renferme 10 gr. de ClH gazeux par litre. Dans cette expérience il faut 115 gr. d'alcool méthylique. On maintient quelques heures à l'ébullition à reflux, puis élimine, par distillation, l'acétate de méthyle et l'alcool méthylique en excès et rectifie le résidu sous pression réduite. On isole une fraction importante de produits de tête étudiée plus loin et 27 gr. de diméthylglycérine impure renfermant des acétines (6.2 0/0 exprimé en acide acétique).

La glycérine est dissoute dans cinq fois son poids d'eau et l'on ajoute la quantité théorique de chaux pour saponifier le reste d'acétines; on porte à l'autoclave à 131° pendant 2 heures. Après refroidissement l'excès de chaux est précipité par un courant de CO^2 ; après ébullition, refroidissement et filtration, on élimine l'eau par distillation dans le vide et rectifie. La diméthylglycérine pure passe à 152-153° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0gr, 2970; CO^2, 0gr,5386; H^2O, 0gr,2659. — Trouvé : C 0/0, 49,46; H 0/0, 9,94. — Calculé C 0/0, 50; H 0/0 10 pour $C^5H^{12}O^3$

La fraction de tête séparée après alcoolyse a été soumise à une rectification soignée. Après plusieurs tours, on isole 9 gr. de produit à 86-88° sous 20 mm. donnant à l'analyse les chiffres suivants :

Subst. : 0gr,2291	BrAg : 0gr,2602
Trouvé Br 0/0 : 48.32	Calculé 0/0 : 48,48 pour C^5H^9OBr

Si le composé bromé ainsi isolé est CH^3-CH=CBr-CHOH-CH^3 ou CH^3-CBr=CH-CHOH-CH^3 ou leur mélange, on doit pouvoir fixer Br^2 sur la liaison éthylénique et obtenir le corps $C^5H^9OBr^3$. Cette prévision s'est trouvée réalisée : en versant peu à peu 4 gr. de brome dans une solution éthérée de 4 gr. de la fraction 86-88° refroidie dans un mélange réfrigérant, le solvant étant éliminé après 12 heures, et le résidu étant maintenu 24 heures dans le vide sur soude pour le débarrasser du brome en excès et de l'acide bromhydrique formé, on obtient à la rectification 3 gr. d'un liquide légèrement jaune rougeâtre passant à 137-140° sous 10 mm.

Subst. : 0gr,1618	BrAg : 0gr,2833
Trouvé Br 0/0 : 74,5	Calculé 0/0 : 73,83 pour C^5H^9OBr

Ce dérivé tribromé est assez peu stable ; il met en liberté du brome quelques jours après la préparation.

b) On met en expérience 25 gr. de méthylpropénylcarbinol que l'on brome en solution acétique (47 gr. de Br et 25 gr. d'acide acétique). Les opérations sont conduites comme il est indiqué ci-dessus. Au lieu d'acétate de potassium, on acétyle par l'acétate de plomb : dissolution de 70 gr. de litharge sèche dans 50 gr. d'acide acétique cristallisable; on chauffe 17 heures à 140-150° et isole après séparation de Br^2Pb, 20 gr. de produits de tête (Eb $<$ 125°

contenant C^5H^9OBr) et 46 gr. d'acétines brutes (Eb>125°). Après alcoolyse au moyen de 55 gr. de CH^3OH (6 heures d'ébullition à reflux), on obtient 18 gr. de diméthylglycérine très impure (17,4 0/0 d'acide acétique). La saponification finale est faite à l'autoclave en présence de chaux et l'on recueille 14gr,50 de produit pur (Rt 42 0/0).

2° *Méthyléthylglycérine ou hexanetriol-2.3.4*, $C^6H^{14}O^3$ ou $CH^3(CHOH)^3C^2H^5$. — 160 gr. de brome sec sont ajoutés à la solution de 100 gr. d'éthylpropénylcarbiuol dans 300 gr. d'acide acétique refroidie dans la glace et le sel. L'acétylation est faite par 210 gr. d'acétate de potassium récemment fondu et finement pulvérisé (théorie : 196 gr.) et l'on recueille 180 gr. d'acétines brutes ne distillant pas à 125°. 200 gr. d'alcool méthylique chlorhydrique sont ajoutés à ce produit brut et après séparation de l'acétate de méthyle formé et de l'alcool méthylique en excès, nous obtenons, en dehors des produits de tête habituels contenant le dérivé monobromé non saturé, 57 gr. de méthyléthylglycérine brute (8,22 0/0 d'acide acétique) distillant entre 150 et 160° sous 19 mm. et qui traités à la chaux ont donné 51 gr. de méthyléthylglycérine pure à peine colorée (Eb_{20} 155-156°,5).

Analyse. — Subst., 0gr,1997; CO^2, 0gr,3976; H^2O, 0gr,1858. — Trouvé : C 0/0, 54.29; H 0/0, 10,33. — Calculé : C 0/0, 53,68; H 0/0, 10,52 pour $C^6H^{14}O^3$.

Des produits de tête séparés après alcoolyse, on extrait par rectifications successives deux fractions : 90-95° et 100-105° sous 20 mm. contenant la même proportion de brome.

Fraction 90-95° :

Subst. : 0gr,3099	BrAg : 0gr,3213
Trouvé Br 0/0 : 44,07	Calculé 0/0 : 44,6 pour $C^6H^{11}OBr$

Fraction 100-105° :

Subst. : 0gr,3332	BrAg : 0gr,3418
Trouvé Br 0/0 : 43,6	Calculé 0/0 : 44,6 pour $C^6H^{11}OBr$

Par analogie avec ce qui se passe dans les essais précédents, ces fractions contiennent donc CH^3-CH=CBr-CHOH-C^2H^5 et CH^3-CBr=CH-CHOH-C^2H^5 ou leur mélange.

3° *Méthylpropylglycérine ou heptanetriol-2.3.4*, $C^7H^{16}O^3$ ou $CH^3(CHOH)^3C^3H^7$. — Bromuration de 100 gr. de propylpropénylcarbinol dissous dans 300 gr. d'acide acétique par 140 gr. de brome sec.

Acétylation par 190 gr. d'acétate de potassium fondu récemment et pulvérisé finement.

Après alcoolyse et séparation des fractions de tête, 40 gr. de *méthylpropylglycérine* presque pure (3,4 0/0 d'acide acétique) distillent entre 160-164° sous 25 mm. (31 0/0 de la théorie).

Le produit pur après traitement par la chaux passe à 162-164° sous 25 mm. à peu près incolore.

Analyse. — Subst. : 0gr, 2513; CO^2, 0gr,5187; H^2O, 0gr,2407. — Trouvé : C 0/0, 56,29; H 0/0, 10,64. — Calculé : C 0/0, 56,75; H 0/0, 10,81 pour $C^7H^{16}O^3$.

Triacétine $C^{13}H^{22}O^6$. — Le mélange d'acétines soumis à l'alcoolyse était constitué par de la di- et de la triacétine : indice de saponification trouvé, 53 0/0 exprimé en acide acétique; diacétine 51 0/0 et triacétine 65,6.

On transforme une partie de ce mélange en triacétine. Dans ce but, on chauffe à reflux pendant 6 heures (160 à 170°, température du bain d'huile) : 5 gr. du mélange d'acétines, 15 gr. d'anhydride acétique et 1 gr. d'acétate de sodium fondu. La rectification permet d'isoler la *triacétine de la méthylpropylglycérine* à 156-158° sous 20 mm.

Subst. : 0gr,1895	KOH aie. N : 5cc,3
Trouvé ac. acétique 0/0 : 64,98	Calculé 0/0 : 65,6 pour $C^{13}H^{22}O^6$

III. — DIBROMHYDRINES, BENZOÏNES DES MÉTHYLALCOYLGLYCÉRINES.

A. — Les dibromhydrines se forment par bromuration en milieu acétique des propénylalcoylcarbinols au cours de la préparation des glycérines et sont immédiatement transformées en acétines. Pour les isoler aisément à l'état de pureté, on effectue la bromuration dans un solvant très volatil (éther) élimine le solvant par distillation et après séjour dans le vide sur de la soude, on rectifie dans le vide. Rendement 75 à 80 0/0 au moins de la théorie. Les trois dibromhydrines que nous avons préparées sont toutes liquides et assez stables.

Expériences : 1° *Dibromhydrine de la diméthylglycérine* ou *dibromo-2.3-pentanol-4*, $C^5H^{10}OBr^2$ ou CH^3-CHBr-CHBr-CHOH-CH^3. — Eb. = 112-114° sous 24 mm.

Subst. : 0gr,2077	BrAg : 0gr,3150
Trouvé Br 0/0 : 64,53	Calculé 0/0 : 65,04 pour $C^5H^{10}OBr^2$

2° *Dibromhydrine de la méthyléthylglycérine* ou *dibromo-2.3-hexanol-4*, $C^6H^{12}OBr^2$ ou CH^3-CHBr-CHBr-CHOH-C^2H^5. — Eb. = 116-118° sous 15 mm.

Subst. : 0gr,2060	BrAg : 0gr,2963
Trouvé Br 0/0 : 61,22	Calculé 0/0 : 61,53 pour $C^6H^{12}OBr^2$

3° *Dibromhydrine de la méthylpropylglycérine* ou *dibromo-2.3-heptanol-4*, $C^7H^{14}OBr^2$ ou CH^3-CHBr-CHBr-CHOH-C^3H^7. —Eb. = 126-128° sous 13 mm.

Subst. : 0gr,1974	BrAg : 0gr,2710
Trouvé Br 0/0 : 58,41	Calculé 0/0 : 58,39 pour $C^7H^{14}OBr^2$

B. — Nous avons essayé de préparer les tribenzoïnes des méthylalcoylglycérines par la méthode que Lipp et Miller (1) utilisèrent pour obtenir la tribenzoïne de la glycérine ordinaire et que l'un de

(1) A. LIPP et P. MILLER, *Journ. f. prakt. Ch.* 1913, t. 88, p. 361.

nous appliqua à la méthyl- et à l'éthylglycérine (1) : action de 5 molécules de chlorure de benzoyle sur une de glycérine en présence de soude à basse température.

Avec les méthylalcoylglycérines, la benzoylation ne se fait pas intégralement et l'on obtient des produits huileux dont la composition est voisine des dibenzoates.

Expériences : 1° *Sur la diméthylglycérine.* — On en dissout 5 gr. dans 125 cc de soude à 10 0/0 et à cette solution refroidie dans la glace et le sel, on ajoute goutte à goutte en maintenant constamment une agitation vigoureuse 30 gr. de chlorure de benzoyle. Puis on ajoute 400 cc. de soude à 2 0/0 et place le tout quelques heures sur un chariot à agiter mécaniquement. Une substance crêmeuse s'est séparée sur les parois du flacon et à la surface du liquide. Dissoute dans l'éther de pétrole (Eb. $<$ 75°), il reste après élimination complète du solvant une huile jaune présentant l'indice de saponification de la dibenzoïne :

Subst. : 0gr,4279	KOH alc. N : 2cc.65
Trouvé ac. benzoïque 0/0 : 75,5	Calculé 0/0 : 74,3 pour $C^{19}H^{20}O^5$

2° *Sur la méthyléthylglycérine.* — De la même manière, le produit préparé est huileux : l'analyse indique les chiffres du dibenzoate mélangé d'un peu de tribenzoate.

Subst. : 0gr,6016	KOH alc. N : 3cc,7
Trouvé ac. benzoïque 0/0 : 75,03	Calculé 0/0 : 71,3 pour $C^{20}H^{22}O^5$

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 25. — Sur l'acide isooléique et sur les autres acides gras incomplets prenant naissance dans la distillation de l'acide oxy-10-stéarique (2); par V. VESELÝ et H. MAJTL.

(19.11.1295.)

L'acide isooléique (octadécène-10-oïque-1) $CH^3(CH^2)^6CH=CH(CH^2)^8CO^2H$ a été préparé pour la première fois par Michel, Constantin et Alexandre Saytzeff (*J. f. prakt. Ch.*, 1887, t. **35**, p. 386). En traitant, d'une part, l'acide iodo-stéarique (3) par la potasse alcoolique, et, en distillant, d'autre part, l'acide oxy-10-stéarique (4) (*J. f. prakt.*

(1) R. Delaby, *Ann. Ch.* [9], 1923, t. 20, p. 54.

(2) Ce mémoire a été présenté le 22 septembre 1925 au « Csl. Zkusební Svaz » de la « Masarykova Akademie Práce » à Prague et publiée en tchèque dans les « Chemické Listy », 1925, p. 345.

(3) Préparé par fixation de HI sur l'acide oléique ordinaire.

(4) Ils le regardaient comme l'acide β-oxystéarique; sa constitution n'a été établie que par Shukoff et Schestakoff (*J. f. prakt. Ch.*, 1903, t. 67, p. 417).

Ch., 1888, t. **37**, p. 269), ces auteurs ont observé la formation d'un mélange d'acides gras, constitué par de l'acide oléique régénéré et un isomère solide, différent de l'acide élaïdique, qu'ils ont désigné sous le nom d'acide isooléique. Cet acide formait des lamelles translucides, facilement solubles dans l'alcool, plus facilement encore dans l'éther, et fusibles à 43-45°.

Les observations des Saytzeff ont été confirmées par Lebedeff (*J. f. prakt. Ch.*, 1894, t. **50**, p. 61) qui recommande de purifier l'acide isooléique sous forme de sel plombique, puis par Shukoff et Schestakoff (*J. f. prakt. Ch.*, 1903, t. **67**, p. 417), par Albitzky (*J. f. prakt. Ch.*, 1900, t. **61**, p. 65, et 1903, t. **67**, p. 289) et enfin par Jegorow (*J. f. prakt. Ch.*, 1912, t. **86**, p. 539). Contrairement aux autres auteurs, Jegorow donne le point de fusion de l'acide isooléique à 42°. C'est encore lui qui a établi l'endroit où se trouve la double liaison de cet acide.

Or, les résultats des savants russes ont été contestés, plus tard, par Arnaud et Posternak (*C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1525). En effet, ces derniers auteurs ont trouvé, en enlevant une molécule de HI à l'acide iodo-stéarique au moyen de la potasse alcoolique, que cette réaction conduit à un mélange beaucoup plus complexe, dans lequel ils ont caractérisé 4 acides différents, à savoir l'acide élaïdique ordinaire $\Delta_{9,10}$, l'acide élaïdique $\Delta_{8,9}$, l'acide oxy-10-stéarique et l'acide oléique $\Delta_{9,10}$ régénéré. Ils en concluent que le soi-disant acide isooélique des Saytzeff n'est pas une espèce chimique, mais qu'il représente un mélange de plusieurs acides.

Sous le nom d'acide isooléique on entend d'ailleurs tout acide solide non saturé à 18 atomes de carbone, et différent de l'acide élaïdique $\Delta_{9,10}$. Citons à ce sujet le mémoire de Moore (*Journ. Soc. Ind.*, 1919, t. **38**, p. 320) qui fait mention d'un acide isooléique prenant naissance dans l'hydrogénation de l'acide oléique; cet auteur exprime, lui aussi, l'opinion que le soi-disant acide isooléique n'est pas un acide homogène, mais qu'il renferme d'autres acides solides incomplets, comme par exemple l'acide élaïdique $\Delta_{9,10}$.

Les indications concernant la préparation, respectivement l'existence, de l'acide isooléique des Saytzeff étant contradictoires, nous nous sommes proposés de les soumettre au feu d'expériences nouvelles. A cet effet, nous avons tout d'abord répété la préparation de cet acide, en suivant exactement les indications des Saytzeff. Voici le principe de leur méthode.

Par action de H^2SO^4 concentré sur l'acide oléique au-dessous de 35°, il se forme l'éther-sel sulfurique de l'acide oxy-10-stéarique qui, chauffé avec de l'eau, se saponifie avec formation de l'acide oxy-10-stéarique [1]. Lorsqu'on soumet cet acide-alcool à une distillation sous pression réduite (100 mm. Hg), il y a perte d'une molécule d'eau et il se produit — d'après les vues des Saytzeff —

[1] On ne peut pas exclure la possibilité qu'il se forme, dans ces conditions, une certaine proportion d'acide oxy-9-stéarique qu'il faudrait chercher dans les eaux-mères résultant de la cristallisation de l'acide oxy-10-stéarique.

un mélange d'acide oléique et d'acide isooléique :

$$CH^3(CH^2)^7CH{=}CH(CH^2)^7CO^2H + H^2SO^4 = CH^3(CH^2)^7\underset{\displaystyle OSO^3H}{CH}(CH^2)^8CO^2H$$

$$\xrightarrow{H^2O} CH^3(CH^2)^7\underset{\displaystyle OH}{CH}(CH^2)^8CO^2H$$

par distillation →

$$CH^3(CH^2)^7\overset{10.}{CH}{=}\overset{9.}{CH}(CH^2)^7CO^2H$$

Acide oléique.

$$CH^3(CH^2)^6\overset{11.}{CH}{=}\overset{10.}{CH}(CH^2)^8CO^2H$$

Acide isooléique.

En opérant de cette manière, nous avons obtenu en effet, à côté de l'acide oléique, un acide solide, non saturé, fusible à 43-45° et dont les propriétés correspondaient parfaitement à l'acide isooléique décrit par les auteurs russes. Cependant son indice d'iode était 70, alors que la théorie exige 89,96. MM. Saytzeff, n'ayant fait, dans la description de l'acide isooléique, aucune mention de son indice d'iode, il nous a semblé probable que leur acide renfermait des restes d'acides saturés. En effet, nous avons pu vérifier cette prévision au cours de nos recherches ultérieures.

Nous avons attribué les souillures de l'acide fusible à 43-45° d'abord à la présence de l'acide oxy-10-stéarique qui, dans la distillation, avait passé en partie sans décomposition. Pour nous mettre à l'abri de cet inconvénient, nous avons opéré la distillation, dans l'essai suivant, de façon à obtenir un dédoublement complet de cet acide-alcool. A cet effet, nous avons chauffé l'acide oxystéarique d'abord pendant une demi-heure à 300° sous 160-200 mm. Hg; ce n'est qu'après ce chauffage que nous avons procédé à la distillation, en diminuant la pression à 100 mm. Hg. Le distillat ne contenait, en ce cas, ni lactones ni acide oxystéarique, car son indice d'iode n'augmentait plus, même après plusieurs redistillations; cependant, cet indice n'était que 85. Il en était de même de la partie solide du distillat, obtenu par pressage, laquelle n'absorbait encore que 85 0/0 d'iode. Il était probable que ces chiffres d'iode trop faibles étaient dus à la présence des acides palmitique et stéarique provenant de l'acide oléique initial. Nous avons, par conséquent, essayé de débarrasser notre acide isooléique de ces acides saturés par recristallisation, mais les efforts dépensés à ce sujet ont complètement échoué. Il fallait donc choisir, comme matière première, un acide oléique exempt d'acides saturés. Dans ce but, nous sommes partis, dans l'essai suivant, de l'acide oléique pur, et que nous avons débarrassé des restes d'acides palmitique et stéarique, en ayant recours à la méthode de Twitchell (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, t. **13**, p. 805). De plus, pour assurer la parfaite pureté de l'acide oxy-10-stéarique préparé à partir d'acide oléique purifié de la façon signalée, nous avons recristallisé cet acide-alcool plusieurs fois dans l'alcool et dans l'éther.

Or, en partant de l'acide oxy-10-stéarique pur, nous avons réellement obtenu un distillat dont le chiffre d'iode était voisin de 89,96, c'est-à-dire, de celui qu'exige la théorie pour les acides à 18 carbones et à une seule liaison double. Par pressage, nous avons séparé ce distillat en une portion solide et une portion liquide.

En ce qui concerne la partie solide, présentant l'indice d'iode 89,5, nous nous sommes bornés à la purifier par cristallisation dans l'éther ordinaire et dans l'éther de pétrole. Les indications des Saytzeff laissaient supposer qu'on arriverait ainsi à un acide solide, fusible à 43-45°. Cependant, bien que notre acide simulât un corps homogène et que son chiffre d'iode fût 89,6, il fondait à 35-36°.

Arrivés à ces résultats, nous avons abordé le contrôle des essais d'Arnaud et de Posternak, signalés ci-dessous. En fixant sur l'acide oléique une molécule de HI et en l'enlevant ensuite au moyen de la potasse alcoolique, ces auteurs ont obtenu un mélange de divers acides qui fondait à 36°, c'est-à-dire à la même température que l'acide isooléique préparé par la voie que nous venons de décrire. En suivant les indications d'Arnaud et de Posternak, nous avons d'abord tenté de retirer de notre acide l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ à l'état de sel acide de sodium, et cela par précipitation fractionnée au moyen d'une solution décinormale de soude alcoolique. En effet, en opérant dans ces conditions, nous avons réussi à obtenir l'acide élaïdique ordinaire, fondant à 44°,6 (1) et présentant un chiffre d'iode de 89,2. De plus, nous avons pu identifier cet acide en le transformant en son anhydride, fusible à 46°,4 (2) et en deux acides dioxy-9.10-stéariques stéréoisomères, fondant respectivement à 95°,5 et à 131° (3).

Le résidu, résultant de la séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$, fondait à 37-38°, son indice d'iode était 89,4, tandis que le produit analogue d'Arnaud et de Posternak, quoiqu'il fondît presque à la même température, n'absorbait que 79 0/0 d'iode. Ces auteurs n'ayant pas réussi à séparer de ce résidu d'autres acides incomplets, n'ont pu constater la présence de l'acide élaïdique $\Delta_{8.9}$ que par voie indirecte, et cela, de la manière suivante. En traitant leur résidu par le brome, ils ont obtenu un acide dibromostéarique qui, par détachement de 2 molécules de HBr au moyen de KOH alcoolique leur a donné un acide stéarolique, fondant à 47°,5. Or, par

1 Holde et Rietz (*D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 99) donnent son point de fusion à 44,4.

2 Holde et Rietz donnent son point de fusion à la même température.

3 Albitzky (*J. f. prakt. Ch.*, 1903, t. **67**, p. 557) a constaté qu'il se forme, dans l'oxydation des acides non saturés au moyen de l'acide Caro, un acide-dialcool correspondant à l'acide de l'autre série stéréochimique, tandis que l'oxydation par $KMnO^4$ en solution alcaline conduit à l'acide-dialcool normal. C'est ainsi que l'oxydation de l'acide élaïdique par $KMnO^4$ fournit un acide dioxystéarique fusible à 95°,5 et celle par l'acide Caro un acide isomérique fondant à 131°, alors qu'au dépens de l'acide oléique on arrive aux résultats opposés.

fixation d'une molécule de HI (*C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1130) sur la liaison acétylénique et par substitution d'hydrogène à l'atome d'iode, cet acide stéarolique leur a fourni un isomère de l'acide élaïdique ordinaire et qui, d'après leur opinion, devait exister dans le résidu en question :

$$CH^3(CH^2)^8CH=CH(CH^2)^6CO^2H + Br^2 =$$

$$CH^3(CH^2)^8CHBr\text{-}CHBr(CH^2)^6CO^2H \xrightarrow{KOH}$$

$$CH^3(CH^2)^8\overset{9.}{C}\equiv\overset{8.}{C}(CH^2)^6CO^2H \text{ (F. 47°,5)}$$

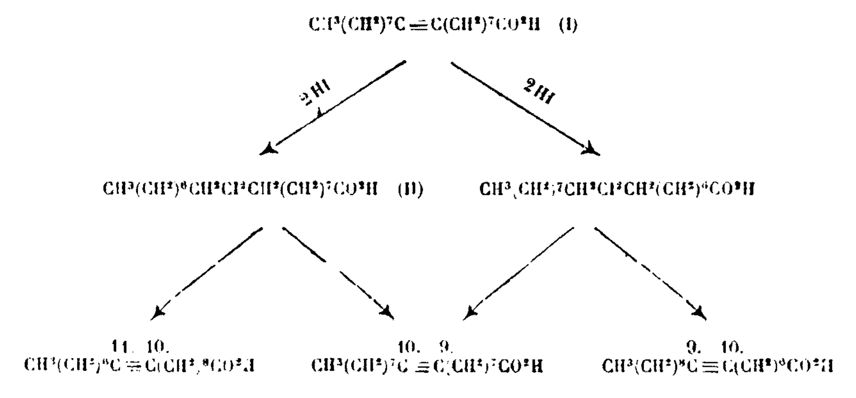
$$\downarrow HI$$

$$CH^3(CH^2)^8\overset{9.}{CH}=\overset{8.}{C}I(CH^2)^6CO^2H$$

$$\xleftarrow{Zn + CH^3CO^2H}$$

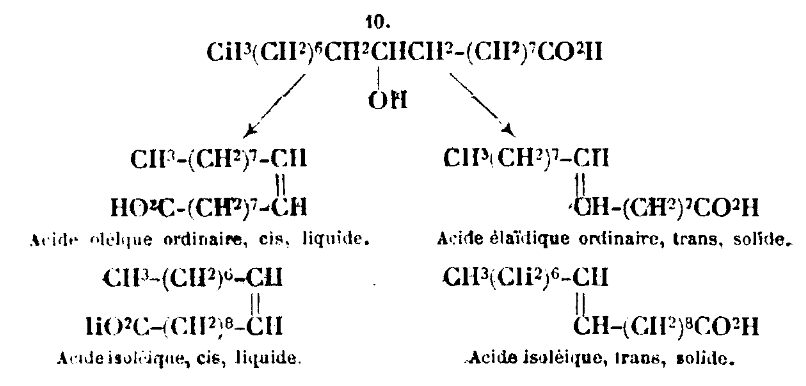
$$CH^3(CH^2)^8\overset{9.}{CH}=\overset{8.}{C}H(CH^2)^6CO^2H \text{ (F. 53°)}$$

Les mêmes auteurs avaient préparé (*C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1246) l'acide stéarolique $T_{8.9}$ (à côté de l'acide stéarolique $T_{9.10}$ et $T_{10.11}$) en fixant 2 molécules de HI sur l'acide stéarolique $T_{9.10}$ (I) et en les enlevant ensuite au moyen de la potasse alcoolique (II). Puisqu'ils considéraient l'endroit de la triple liaison de l'acide obtenu par cette voie comme étant hors de doute et que, d'autre part, l'acide stéarolique préparé à partir du résidu de la séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ leur a fourni le même dérivé diiodé (F. 67°), ils en conclurent que la triple liaison de ce dernier acide doit être placée également entre le huitième et le neuvième carbone et que sa formation ne peut être due qu'à l'acide élaïdique $\Delta_{8.9}$:



En partant, dans notre cas, d'un acide oxy-10-stéarique parfaitement pur dont le groupe oxhydryle se trouve, d'après les études très exactes de Shukoff et Schestakoff (*J. f. prakt. Ch.*, 1903, t. **67**, p. 417) sur le dixième carbone, la perte d'une molécule d'eau n'a pu se produire qu'entre le 9ᵉ et le 10ᵉ et entre le 10ᵉ et 11ᵉ carbone. De plus étant donné que tout acide à une liaison éthylénique peut exister sous deux formes stéréoisomères, la théorie exige, dans

notre cas, la formation des quatre acides suivants :



Après avoir séparé, de la partie solide du distillat de l'acide oxy-10-stéarique, l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ (1), nous avons cherché à séparer les autres acides prévus, car la détermination de l'indice d'iode nous a vérifié que notre résidu, résultant de la séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ ne contenait que des acides à une liaison double. Une manière tout indiquée d'arriver à ce but était de chercher un cation convenable, c'est-à-dire, un qui formât avec l'un des acides présents un sel peu soluble. Pour cela, nous avons converti notre résidu en sels de divers cations et nous avons reconnu que c'est le zinc qui répond le mieux au but proposé. En effet, en traitant la solution alcoolique du mélange d'acides solides par l'acétate de zinc en solution dans le même dissolvant, nous avons précipité un sel de zinc dont nous avons retiré un acide fusible à 43°,5-44°. Il forme des lames translucides en losanges très réguliers; son chiffre d'iode est 89,3; la présence de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ abaisse son point de fusion de 7°. Il forme un anhydride fusible à 34°,5 (2) et une amide fondant à 83°. En saponifiant ces dérivés, on récupère l'acide initial sans aucune altération.

Lorsqu'on soumet notre acide isooléique à l'oxydation par $KMnO^4$ en solution alcaline, il fournit un acide dioxystéarique fondant à 84°,5. MM. Saytzeff donnent pour cet acide le point de fusion de

(1) MM. Saytzeff (*J. f. prakt. Ch.*, 1888, t. 37, p. 289), en faisant agir H^2SO^4 concentré sur l'acide isooléique et en saponifiant le produit formé, signalent avoir obtenu deux acides oxystéariques différents : l'un qui, par distillation, perd facilement une molécule d'eau et qui est identique à l'acide oxy-10-stéarique fondant à 84°, et un autre fusible à 76-78° et distillable sans altération. Quoiqu'il soit possible que la fixation du groupe OH se fasse soit sur le 11° soit sur le 10° carbone, on peut aussi bien interpréter la formation de l'acide oxy-10-stéarique par le fait que, dans le cas signalé, l'acide isooléique de départ contenait de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$. — Voir aussi la préparation de l'acide oxy-11-stéarique dans la partie expérimentale du mémoire présent.

(2) D. Holde et K. Rietz (*D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 100) ont énoncé la règle que tout anhydride d'acides gras fond à une température plus élevée que l'acide correspondant. Notre observation est en désaccord avec cette règle.

76-78°. Cependant, nous avons observé que l'on arrive à un acide fusible à une température pareillement basse, en oxydant, dans ces conditions, un acide isooélique contenant de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$. L'oxydation de l'acide isooléique pur, fusible à 43°,5-44°, au moyen de l'acide Caro, nous a donné, par contre, un acide dioxystéarique fondant à 99°,5-100°.

Après avoir séparé l'acide élaïdique ordinaire et l'acide isooléique, il nous restait à examiner si la partie solide du distillat de l'acide oxy-10-stéarique ne contenait pas d'autres acides isomériques. Pour cela, nous avons soumis ce mélange d'acides solides à l'oxydation au moyen de l'acide Caro, et nous avons pu nous convaincre que cette opération ne fournit que deux acides dioxystéariques différents. En effet, il en résultait un mélange d'acides fusibles à 106-109° que nous avons réussi à séparer, par cristallisation dans l'éther, en deux acides isomères, dont l'un, fondant à 130°, était peu soluble dans l'éther, alors que l'autre, fusible à 99-100°, se dissolvait bien plus facilement dans ce dissolvant. Il était évident que le premier de ces acides n'a pu se former qu'aux dépens de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ (1); quant à l'autre, nous avons supposé qu il devait sa naissance à l'acide isooléique. Pour vérifier cette supposition, nous avons fait agir sur le dernier acide dioxystéarique de l'acide bromhydrique sec et dans l'acide dibromhydrique ainsi obtenu, nous avons éliminé, au moyen de Zn + HCl en solution alcoolique, les deux atomes de brome. Cette opération nous a fourni un acide solide, non saturé, fusible à 43-44° et identique à notre acide isooléique.

Donc, la partie solide du distillat d'acide oxy-10-stéarique n'est constituée que par l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et par l acide isooléique $\Delta_{10.11}$. Il s'ensuit en même temps que le produit solide, résultant du pressage du même distillat et fondant, après cristallisation dans l'alcool, à 35-36°, représente l'eutectique de ces deux acides.

En ce qui concerne l'endroit où se trouve la liaison éthylénique de l'acide isooléique, il a été déterminé par Jegorow (*l. c.*) qui partait, à ce propos, d'un acide fusible à 42°. Etant donné que notre acide isooléique fondaut à 43°,5-44° était bien plus pur que celui de Jegorow, il nous a semblé nécessaire de confirmer les résultats de ses expériences sur notre acide. Cependant, nos résultats concordaient avec ceux de Jegorow, ce qui prouve que la double liaison se trouve, dans notre acide encore, entre le 10e et le 11e carbone.

Il restait encore à établir, si l'acide isooélique $\Delta_{10.11}$ décrit représente un isomère stéréochimique *cis* (oléique) ou *trans* (élaïdique). On sait que l'acide oléique, traité par N^2O^3, se transforme en acide élaïdique, tandis qu'en partant de l'acide élaïdique on n'arrive pas, dans les mêmes conditions, à récupérer l'acide oléique. Eu appliquant cette réaction à l'acide isooléique, nous avons pu nous convaincre que cet acide ne s'altère pas par action de N^2O^3. Il s'ensuit que l'acide isooléique, fondant à 43°,5-44° représente l'isomère

(1) On obtient le même acide, en oxydant l'acide oléique ordinaire par $KMnO^4$ en solution alcaline.

stéréochimique *trans*, c'est-à-dire celui de point de fusion plus élevé. Ce fait a été vérifié, d'ailleurs, lors de l'étude de la partie liquide, résultant de la distillation de l'acide oxy-10-stéarique.

Nous avons indiqué ci-dessus les raisons qui nous permettaient de prévoir, dans la distillation de l'acide oxy-10-stéarique, en plus de la formation de deux acides solides, élaïdique $\Delta_{9.10}$ et isooléique $\Delta_{10.11}$ et de l'acide oléique ordinaire, encore celle d'un isomère stéréochimique de l'acide isooléique $\Delta_{10.11}$ *trans*, c'est-à-dire, de l'acide isooléique $\Delta_{10.11}$ *cis*. En supposant que ce dernier acide, inconnu jusqu'ici, soit liquide, nous l'avons cherché, à côté de l'acide oléique ordinaire, dans la portion liquide du produit de la distillation en question. Notre attente n'a pas été trompée. Nous n'avons pas réussi, il est vrai, à isoler ce nouvel acide en substance, mais nous avons pu prouver sa présence dans notre mélange d'acides liquides, et cela, d'une part, par oxydation de ce mélange laquelle fournit deux acides dioxystéariques correspondants, d'autre part, en traitant le même mélange par N^2O^3; en effet, cette réaction conduit à un mélange d'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et d'acide isooélique solide.

Après avoir débarrassé la partie liquide du distillat d'acide oxy-10-stéarique des résidus d'acides solides, nous avons obtenu un mélange d'acides fondant à 13° et se congelant à + 3°. Pour purifier ces acides plus parfaitement encore, nous les avons convertis en éthers-sels éthyliques lesquels nous avons soumis à une distillation fractionnée sous pression modérée. La portion principale du distillat a été saponifiée et les acides mis en liberté distillés à nouveau dans le vide. En opérant de cette façon, nous sommes arrivés à plusieurs fractions bouillant dans des limites très rapprochées; toutes ces fractions, soumises à l'oxydation par $KMnO^4$ en solution alcaline, ont fourni le même mélange d'acides dialcooliques fondant à 109-113°, et identique au produit d'oxydation du mélange d'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et d'acide isooléique $\Delta_{10.11}$ au moyen de l'acide Caro. En cristallisant ce mélange dans l'éther, nous avons réussi à en retirer un acide dioxystéarique fusible à 130° et un autre acide isomère, fondant à 99°,5-100°. Par bromuration de l'acide fusible à 99°,5-100° on arrive à un acide dibromostéarique lequel, par réduction, au moyen de Zn + HCl en solution alcoolique, donne l'acide isooléique, fondant à 42-44°.

En ce qui concerne l'oxydation de notre mélange d'acides liquides par l'acide Caro, elle nous a fourni un acide fondant à 76°. Étant donné que l'acide oléique se transforme, dans cette oxydation, en un acide dioxystéarique fusible à 95°,5, le produit obtenu représente, selon toute probabilité, un mélange de cet acide avec son isomère, fusible à 84°,5 et qui se forme aux dépens de l'acide isooélique. Ces deux acides dioxystéariques étant bien facilement solubles, il nous a été impossible de les séparer l'un de l'autre, par cristallisation.

En traitant le mélange d'acides huileux par N^2O^3, nous avons obtenu un produit fusible à 35° et dont le point de fusion ne changeait pas après cristallisation; ce produit représente l'eutectique de l'acide $\Delta_{9.10}$ et de l'acide isooléique.

Donc, nous avons apporté des preuves expérimentales qu'il se forme effectivement, dans la distillation de l'acide oxy-10-stéarique, les 4 acides incomplets, à une double liaison, prévus par la théorie. Il s'ensuit que la stéarine, fabriquée par pressage des acides résultant du procédé de saponification par l'acide sulfurique (acidification) conjointement avec la distillation, contient, outre l'acide palmitique et stéarique, encore l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et l'acide soi-disant isooléique; tandis qu'il se trouve dans l'oléine, en plus de l'acide oléique $\Delta_{9.10}$ ordinaire, une certaine proportion d'acide liquide $\Delta_{10.11}$.

Il est incontestable que le nom d'acide « isooléique » dû à MM. Saytzeff, n'exprime nullement la constitution de ce composé. Cet acide a reçu son nom à une époque où on ne connaissait des isomères de l'acide oléique, que l'acide élaïdique ordinaire. Or, depuis ce temps, on a isolé à partir des huiles ou préparé synthétiquement toute une série d'acides isomériques comme, par exemple, les acides $\Delta_{2.3}$, $\Delta_{5.6}$, $\Delta_{6.7}$, $\Delta_{8.9}$, $\Delta_{11.12}$, etc., et dont chacun pourrait porter le nom d'acide isooléique. Cette désignation n'exprime pas non plus, s'il s'agit de la forme *cis* ou *trans*. Ces raisons nous conduisent à supprimer dorénavant, en parlant des isomères de l'acide oléique, le préfixe « iso » et à indiquer l'endroit de la double liaison par des chiffres. Toutefois, pour conserver les adjectifs « oléique » et « élaïdique » qui nous semblent bien clairs, nous désignons par le nom d'acides oléiques tous les isomères stéréo-

Tableau de points de fusion.

Endroit de la double liaison	Forme stéréochimique	Acide	Anhydride	Amide	Acide-dialcool formé par oxydation au moyen de		Acide stéarolique
					$KMnO^4$	l'acide Caro	
10.11	Cis	—	—	—	99,5-100°	84°,5	47°
10.11	Trans (isoléique)	43,5–44°	34°,5	83°	84°,5	99,5-100°	
9.10	Cis (oléique ordinaire)	14°	22°,5	75-76°	131°,5	95°,5	48°
9.10	Trans (élaïdique ordinaire)	44°,4	46°,4	93-94°	95°,5	131°,5	
8.9	Cis	—		—	-	—	47° 1/2
8.9	Trans	53°	—	—	98°,5	—	

chimiques *cis*, eu gardant le nom d'acides élaïdiques pour les formes *trans* (1). Voici quelques exemples :

Ancien nom	Nom proposé
Acide isooléique	Acide élaïdique $\Delta_{10.11}$
Acide élaïdique ordinaire.......	Acide élaïdique $\Delta_{9.10}$
Acide oléique ordinaire.........	Acide oléique $\Delta_{9.10}$
Isomère stéréochimique de l'acide isoolique..............	Acide oléique $\Delta_{10.11}$

Partie expérimentale.

Dans nos expériences, nous avons employé, comme matière première, l'acide oléique provenant de la maison Kahlhaum et désigné par D. A. V. II (indice d'iode 96,5) (2) et celui de la maison de Haën (*purum*, indice d'iode 88,9). Ces produits présentaient, cependant, à 15°, un trouble dû à la présence d'acides saturés lesquels il fallait éliminer. Nous avons employé, dans ce but, la méthode de Twitchell (*Ind. Eng. Chem.*, 1921, t. **13**, p. 806) : Une solution contenant 100 gr. d'acide oléique dans 500 cc. d'alcool est additionnée, à chaud, de 10 gr. d'acétate de plomb dans 100 cc. de même solvant. Il se dépose, après refroidissement, les sels plombiques d'acides solides saturés, tandis qu'il reste, dans les eaux-mères, l'acide oléique que l'on débarrasse, après l'évaporation de l'alcool, des restes de sels plombiques, par un chauffage avec HNO^3 dilué. Par cette opération, on arrive à élever l'indice d'iode de l'acide oléique employé de 96,5 à 104, respectivement de 88,9 à 94,5. C'est de l'acide oléique purifié par cette voie que nous sommes partis dans la préparation de l'acide oxy-10-stéarique.

Préparation de l'acide oxy-10-stéarique. — 300 gr. d'acide purifié sont refroidis dans une capsule en porcelaine à 0° et additionnés goutte à goutte avec agitation et en maintenant la température à 10-20°, de 100 gr. de H^2SO^4 concentré. Il ue faut pas que la température dépasse 30°, car, dans ce cas, l'acide oléique devient trop foncé, ce qui amène une diminution de rendement en acide oxystéarique. Il en est de même si on opère à une température trop basse.

Le produit de réaction constituant une bouillie épaisse, noir brunâtre, est abandonné pendant 24 heures dans une glacière à 5° environ, après quoi il est versé dans cinq fois son poids d'eau glacée. Chauffé à feu nu, l'éther-sel formé entre d'abord en solution limpide, vert sale, laquelle après un chauffage prolongé, devient

(1) A l'inverse de l'opinion généralement admise, suivant laquelle on attribue à l'acide oléique la configuration *trans* et à l'acide élaïdique *cis*, les résultats des travaux de v. Auwers et H. Wissebach (*D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 715) faits avec des acides crotoniques ont montré que c'est probablement le contraire, c'est-à-dire que l'acide élaïdique présente la forme stéréochimique *trans* et l'acide oléique *cis*.

(2) Tous les indices d'iode, indiqués dans le mémoire présent, ont été déterminés par la méthode de Hanus.

trouble et finit par abandonner à la surface une couche onctueuse. Lorsque la couche inférieure s'est complètement clarifiée, on peut considérer la saponification comme terminée. On prélève ensuite cette couche au moyen d'une pipette et on lave les acides gras trois fois à l'eau chaude. Afin de décomposer les anhydrides formés, les acides gras sont chauffés avec KOH alcoolique et la solution savonneuse est dédoublée par H^2SO^4 dilué. On obtient ainsi l'acide oxystéarique brut, coloré en brun jaune et qu'on lave plusieurs fois à l'eau; l'acide fond à 48-55°, son indice d'iode est 28; on le débarrasse, par pressage, de l'acide oléique nou transformé et on broie le reste solide avec de l'éther de pétrole. Après essorage, on obtient une poudre presque blanche, fondant à 72-76° que l'on cristallise une fois dans l'alcool et trois fois dans l'éther L'acide oxy-10-stéarique ainsi obtenu est parfaitement pur; il forme de brillantes écailles incolores, fondant à 81-82° (1). Rendement 60 gr., soit 20 0/0 de la quantité théorique.

Indice de neutralisation. Calculé pour $C^{18}H^{36}O^3$: 187,0; 2^{gr},2153 d'acide exigent 74^{cc},05 de KOH décinormale. — Trouvé : 187,6.

Distillation de l'acide oxy-10-stéarique. Des expériences préliminaires nous ont montré qu'en chauffant l'acide oxystéarique, la perte d'eau ne s'effectue qu'à 300°. Il s'ensuit que si on opère, dans la distillation, à une pression trop modérée, autrement dit, qu'on distille à une température plus basse, on court le risque d'obtenir, à côté d'acides non saturés, une proportion considérable d'acide oxystéarique inaltéré.

En chauffant notre acide-alcool dans un ballon à fractionner, plongé dans un bain métallique, à 300° et sous 160-200 mm. Hg, nous avons observé que le dégagement de l'eau qui passe dans le récipient, cesse après une demi-heure. Après avoir changé de récipient, nous avons procédé à la distillation en abaissant la pression à 100 mm. Voici les résultats d'une distillation de 30 gr. d'acide oxy-10-stéarique, fondant à 81-82° :

Fraction	Température °C du bain d'huile	Eb.	Pression	Indice d'iode
De tête	300	Jusqu'à : 280	160/200	50.0
I	305	282/285	97/100	89.3
II	305	285/286	100/102	90.8
III	330	285/284	98/100	90.28
IV	345	280/284	92/98	89.9

(1) GEITEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1888, t. 37, p. 82) donne pour cet acide le p. de f. de 82°, tandis qu'il fond, d'après Saytzeff (*l. c.*) à 84-86°.

Les chiffres ci-dessus montrent que, dans cette distillation, le départ d'eau s'est accompli intégralement, en sorte que le distillat ne contient que des acides non saturés à une double liaison.

Dans les essais ultérieurs, nous avons soumis à la distillation chaque fois 150 gr. de notre acide-alcool qui se trouvait dans un ballon de 300 cc. En opérant sur cette quantité d'acide, nous avons pu supprimer le chauffage à 300° sous 160-200 mm. Hg; car le temps nécessaire à porter toute cette quantité d'acide à la température d'ébullition suffisait pour atteindre sa déshydratation complète. Nous n'avons recueilli que 2 portions, dont celle de tête, bouillant sous 100 mm. Hg jusqu'à 285°, formait à peu près un tiers de la totalité du distillat, tandis que le reste, bouillant au-dessus de 285°, présentait la fraction principale.

En partant, au total, de 3 kgr. d'acide oléique pur, nous avons obtenu 700 gr. d'acide oxy-10-stéarique recristallisé qui ont fourni à leur tour 200 gr. de fraction de tête (indice d'iode 84,3, 83,7, 87,0) et 400 gr. de fraction principale (indice d'iode 87,9, 89,1, 88,6). Le résidu de distillation constituait une masse sirupeuse. A l'état chaud, le distillat était incolore et limpide; il se solidifiait, après refroidissement, en une masse d'une blancheur parfaite.

Les fractions provenant des divers essais et présentant les mêmes chiffres d'iode, ont été réunies et comprimées dans une presse à main, doublée de porcelaine. Nous avons obtenu ainsi une partie solide (320 gr.), fusible à 32-34°, alors qu'une portion liquide (180 gr.) est restée imbibée dans la toile; il fallait l'en extraire à l'éther.

I. *Traitement de la partie solide du distillat de l'acide oxy-10-stéarique.*

La partie solide en question a été cristallisée d'abord dans l'éther de pétrole et ensuite dans l'éther ordinaire. Le produit obtenu ne se laissait plus fractionner et simulait une substance définie, fondant à 35-36°.

Indice d'iode. Calculé pour $C^{18}H^{34}O^2$: 89,96; 0gr,3012, respectivement 0gr,2462 de substance exigent 21cc,1, respectivement 17cc,4 de $Na^2S^2O^3$ décinormal. — Trouvé, 89,80.

Séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$. 170 gr. d'acide fusible à 35-36° sont dissous à chaud dans 6 fois leur poids d'alcool et additionnés à petite dose, d'une quantité de soude alcoolique titrée, juste suffisante pour neutraliser le sixième de l'acide employé (200 cc. de NaOH deminormale). Dans ces conditions, il se précipite le tiers des acides à l'état de sel acide de sodium qui est essoré et deux fois recristallisé dans l'alcool. Par dédoublement avec H^2SO^4 dilué, on obtient l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ qui, après une cristallisation dans l'alcool et deux recristallisations dans l'éther, fond à 44-44°,6.

Indice d'iode. Calculé pour $C^{18}H^{34}O^2$: 89,96; 0gr,1966 de substance exigent 13cc,8 de $Na^2S^2O^3$ décinormal. — Trouvé 89,40.

Pour vérifier l'identité de ce corps à l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$, préparé par isomérisation de l'acide oléique au moyen de N^2O^3, nous avons déterminé le point de fusion d'un mélange de ces deux acides

et nous avons pu nous convaincre qu'il fond à la même température.

Anhydride de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$. 2 gr. de notre acide élaïdique (1) sont chauffés, pendant 6 heures, à feu nu, avec 1 gr. d'anhydride acétique. L'acide acétique est chassé dans le vide, le résidu dissous dans l'éther de pétrole et la solution lavée d'abord avec de la soude à 5 0/0, ensuite avec de l'alcool à 50 0/0, et enfin à l'eau. Après évaporation du solvant, on recristallise l'anhydride à 40° dans 15 parties d'alcool absolu. Il fond à 46°,4, ce qui confirme qu'il s'agit de l'anhydride élaïdique $\Delta_{9.10}$.

Acides dioxy-9.10-stéariques. L'oxydation par $KMnO^4$ en solution alcaline a été effectuée d'après Saytzeff (*J. f. prakt. Ch.*, 1888, t. **37**, p. 282) comme suit : 2 gr. d'acide élaïdique sont dissous dans 50 cc. d'eau, contenant 1 gr. de KOH, et additionnés, avec agitation et goutte à goutte, d'une solution de 2 gr. de $KMnO^4$ dans 75 cc. d'eau. On chauffe à l'ébullition; il se dépose du bioxyde de manganèse hydraté que l'on enlève par filtration. Le filtrat, acidifié avec de l'acide sulfurique étendu, abandonne un précipité blanc qui est chauffé avec de l'eau, puis essoré, séché sur une assiette poreuse et recristallisé une fois dans l'alcool et deux fois dans l'éther; il fond à 95°,5. Ce point de fusion concorde avec les indications d'Arnaud et de Posternak, tandis que M. Saytzeff donne pour cet acide le point de fusion de 100°. La divergence entre ces observations s'explique par le fait que les chimistes russes se sont servis d'un acide élaïdique impur fondant à 51°.

L'oxydation au moyeu de l'acide Caro a été opérée d'après Albitzky (*J. f. prakt. Ch.*, t. **76**, p. 358) : 5 gr. d'acide élaïdique qui se trouvent dans une capsule en porcelaine, sont additionnés, à petite dose, de 6 gr. de $(NH^4)^2S^2O^8$ broyés avec 5gr,5 de H^2SO^4 concentré; on maintient la température à 40-50°. Le produit de réaction, brun jaunâtre, est abandonné pendant 3 heures dans un endroit froid, après quoi il est dissous dans l'eau. La solution laisse déposer, par chauffage, une huile que l'on saponifie au moyen de KOH alcoolique. La liqueur savonneuse est ensuite décomposée par H^2SO^4 dilué. Le produit obtenu est desséché sur une assiette poreuse et recristallisé deux fois dans l'alcool. On obtient ainsi un acide fondant à 130-131°, identique à l'acide dioxystéarique, préparé par oxydation de l'acide oléique au moyen de $KMnO^4$ en solution alcaline.

Séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ *(isooléique)*. Afin de trouver un cation convenable à la séparation de cet acide, nous avons d'abord essayé de traiter notre mélange d'acides solides par les acétates des divers métaux. Après recristallisation des sels déposés, nous en avons retiré les acides libres dont nous avons comparé les points de fusion : 9 gr. du mélange d'acides en question ont été dissous, par exemple, dans 200 cc. d'alcool et précipités à chaud par 1gr,5 d'acétate de plomb dans 50 cc. du même solvant. Un essai analogue a été effectué avec l'acétate magnésien et avec l'acétate

(1) Voir HOLDE et RIETZ, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 99.

de zinc. L'acide gras retiré des sels précipités a été recristallisé deux fois dans l'éther. Il fondait, dans les deux premiers cas, à 41-42°,5 et à 40-41°, et n'abaissait pas le point de fusion de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$. Le précipité obtenu par l'acétate de zinc a fourni, par contre, un acide fusible à 39-40° et dont le mélange avec l'acide élaïdique ordinaire présentait une dépression de point de fusion remarquable.

Nous étant ainsi assurés qu'il est possible de séparer, par cette voie, un acide différent de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$, nous avons procédé comme suit : 90 gr. du résidu de la séparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$, et fusible à 37-38°, sont dissous dans 1 litre d'alcool et précipités à chaud par 30 gr. d'acétate de zinc dans 300 cc. du même solvant. Le sel déposé est, après refroidissement, deux fois recristallisé dans l'alcool renfermant quelques gouttes d'acide acétique. Par chauffage avec H^2SO^4 dilué, le sel de zinc fournit 50 gr. d'un acide fusible à 38-40° (chiffre d'iode 88,8). Son point de fusion s'élève, après la première recristallisation dans l'alcool à 40-42°, après la seconde à 41,5-42° et après deux recristallisations ultérieures dans l'éther à 43,5-44°.

Indice d'iode. Calculé pour $C^{18}H^{34}O^2$: 89,96; 0gr,3328 de substance exigent 23cc,4 de $Na^2S^2O^3$ décinormal. — Trouvé : 89,20.

L'acide obtenu présente des losanges réguliers brillants, translucides. Mélangé avec de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ il fond à 36-37° ; les deux acides, sont, par conséquent, positivement distincts l'un de l'autre. Pour nous assurer que notre acide isooléique présente une espèce chimique, nous l'avons transformé en anhydride et en amide.

L'anhydride de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ *(isooléique)* a été préparé de la façon décrite à propos de son isomère $\Delta_{9.10}$. Cristallisé dans l'alcool il forme des losanges incolores, fusibles à 34°,5.

Indice d'iode. Calculé pour $C^{36}H^{66}O^3$: 92,86 ; 0gr,1951 de substance exigent 14cc,1 de $Na^2S^2O^4$ décinormal. — Trouvé : 92,03.

L'amide de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ *(isooléique)* a été préparée d'après les indications d'O. Aschan *(D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2349) et d'après celles de F. Krafft et F. Tritschler *(D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 3584) : 3 gr. d'acide isooléique, fusible à 43,5-44°, traités pendant 20 minutes par PCl^3 à 50°, fournissent le chlorure d'acide liquide. L'acide $P(OH)^3$ déposé est séparé par décantation, tandis que la liqueur est transvasée dans un entonnoir à robinet, d'où elle est coulée goutte à goutte dans un excès d'ammoniaque à 20 0/0, refroidie au moyen de la glace. Il se forme un précipité blanc qui est essoré, lavé à l'eau chaude, desséché et cristallisé dans l'alcool, renfermant une petite quantité de KOH. Après la seconde cristallisation, on obtient une amide fondant à 83°, et fixant 90,04 0/0 d'iode (chiffre théorique 90,24).

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{18}H^{36}ON$: N 0/0, 5,02. — Poids de substance, 0gr,1992; volume d'N, 9cc,1; T 20°,5 ; P., 729 mm.; soit 0/0 5,29.

Acides dioxy-10.11-stéariques. L'oxydation de l'acide élaïdique-10-11 au moyen d'une solution alcaline de $KMnO^4$, opérée de la façon décrite à propos de l'oxydation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$,

fournit un acide-dialcool, fondant après 4 cristallisations dans l'éther, à 84°,5.

Par oxydation de l'acide élaïdique-10-11 au moyen de l'acide Caro, on obtient un acide dioxystéarique qui, après 5 cristallisations dans l'éther, fond à 99,5-100° (1). Quand l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ initial renferme son isomère $\Delta_{9.10}$, ne fût-ce qu'en petite proportion, l'oxydation par l'acide Caro fait reconnaître bien facilement la présence de ce dernier acide, car en ce cas, le produit d'oxydation contient de l'acide dioxystéarique fusible à 130° remarquable par son insolubilité dans l'éther.

En ce qui concerne l'acide dioxystéarique fondant à 99,5-100°, il abaisse le point de fusion et de son isomère fusible à 95°,5, et de celui fondant à 84°,5. Il s'ensuit que chacun des trois acides présente également une espèce chimique différente.

Transformation de l'acide dioxy-10.11-stéarique fondant à 99,5-100° en acide élaïdique $\Delta_{10.11}$. 30 gr. environ d'acide élaïdique renfermant un peu d'isomère $\Delta_{9.10}$, et fondant à 39°, sont oxydés par l'acide Caro. Le mélange d'acides oxystéariques ainsi obtenu, fond à 104°. Par cristallisation fractionnée, on réussit à en séparer un acide moins soluble, fusible à 131°, tandis qu'on retire des eaux-mères l'autre isomère, fondant à 99,5-100°. Ce dernier acide est transformé en acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ d'après Albiztky (*J. f. prakt. Ch.*, t. **67**, p. 289) : 7 gr. d'acide dioxystéarique sont broyés avec un peu d'eau et la bouillie, refroidie avec de la glace, est traitée par un courant de HBr. Pour purifier et dessécher le gaz, on lui fait d'abord traverser un tube eu U, contenant de la pierre ponce fragmentée et du phosphore rouge, puis un flacon laveur vide, entouré d'eau froide. Après 3 heures, l'acide-dialcool est presque complètement converti en un acide dibromé, formant une liqueur brun jaunâtre. On chasse l'excès de HBr par chauffage au bain-marie et on reprend le résidu dans l'éther. La solution éthérée est alors lavée à l'eau et l'éther est évaporé; le reste est dissous dans 50 cc. d'alcool, additionné de 12 cc. de HCl concentré et réduit par la poudre de zinc jusqu'à décoloration. La réduction marche d'abord à la température ordinaire, cependant. il est nécessaire de l'accélérer à la fin par un chauffage au bain-marie. La réduction terminée, ou enlève le zinc par filtration, on chasse l'alcool par distillation et on saponifie le reste au moyen de KOH alcoolique. L'acide isooléique, retiré de la liqueur savonneuse, est desséché et cristallisé dans l'éther; il se laisse facilement débarrasser de l'acide dioxystéarique non transformé qui, étant bien moins soluble dans l'éther, se dépose, dans la recristal-

(1) Albitzky (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 61, p. 75) signale avoir obtenu, par action de HClO sur l'isooléate de sodium, un acide chloré qui, traité par KOH, lui a fourni un acide dioxystéarique fusible à 125°. Ce traitement donnant en règle les mêmes résultats que l'oxydation par l'acide Caro, il paraissait que nous devions arriver, dans notre cas, au même acide, fondant à 125°. Toutefois, l'acide isooléique d'Albitzky qui contenait de l'acide élaïdique devait fournir dans l'oxydation, à côté de l'acide dioxy-10.11-stéarique encore de son isomère fusible à 131°; il semble donc que la présence de ce dernier acide ait empêché l'auteur d'isoler l'isomère plus facilement soluble.

lisation, avant l'acide non saturé. L'acide incomplet ainsi obtenu fond, après plusieurs recristallisations, à 43°.5; il est identique à l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$. Mélangé avec l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$, il fond à 36-37°.

Acide oxy-11-stéarique. 7gr,5 d'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$, fondus dans une capsule en porcelaine, sont additionnés à 45°, à petite portion de 2gr,5 de H^2SO^4 concentré. Le produit de réaction est abandonné pendant 12 heures à la température ordinaire, après quoi il est chauffé avec de l'eau. Il se dépose une huile que l'on saponifie par KOH alcoolique. En traitant la solution savonneuse par H^2SO^4 dilué, on obtient un acide-alcool que l'on lave, sèche et cristallise dans l'éther; il fond à 71-73°. Après recristallisation ultérieure dans l'alcool, dans l'éther de pétrole et enfin dans l'éther ordinaire, le corps atteint le point de fusion constant de 75-76°; il est en lamelles minces losangiques (1).

Or, on doit admettre que le groupe oxhydryle ne se fixe pas, dans cette réaction, uniquement sur le onzième, mais aussi sur le dixième carbone. L'acide oxy-10-stéarique étant, cependant, peu soluble, son isomère oxy-11 ne s'en laisse pas débarrasser sans difficulté. Il s'ensuit que notre acide oxy-11-stéarique n'est probablement pas parfaitement homogène. Cette supposition est corroborée par le fait que notre acide-alcool, mêlé à l'acide oxy-10-stéarique pur, ne présente pas de dépression de point de fusion.

Détermination de l'endroit de la double liaison de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$. Cette question a été résolue par Jegorow (*J. f. prakt. Ch.*, t. **86**, p. 539) sur l'acide isoléique fondant à 42°. En faisant agir N^2O^4 sur cet acide, l'auteur a obtenu un produit d'addition (l'éther nitré de l'acide nitro-oxystéarique), qui par action de HCl concentré à 120-140°, lui a fourni l'acide caprylique ($C^7H^{15}CO^2H$) et l'acide sébacique [$CO^2H(CH^2)^8CO^2H$].

Pour vérifier si notre acide isooléique porte sa double liaison également entre le dixième et le onzième carbone, nous avons procédé, en suivant les indications de Jegorow, comme suit: 5 gr. d'acide fondant à 43,5-44° sont dissous dans 5 fois leur poids d'éther de pétrole chaud et refroidis ensuite avec de l'eau glacée. L'acide déposé constitue une bouillie fine que l'on additionne, avec agitation et refroidissement, d'une solution de N^2O^4 (préparé par calcination de $Pb(NO^3)^2$) dans l'éther de pétrole. Il se forme d'abord une liqueur limpide, rouge brunâtre dont la couleur vire, plus tard, au vert, pour se troubler enfin avec dépôt d'une huile verte, épaisse. On abandonne le produit de réaction pendant la nuit dans un endroit froid, on prélève la couche huileuse au moyen d'une pipette, et on la chauffe avec trois fois son poids d'HCl concentré à 140-150° en tube scellé. Le produit obtenu est ensuite soumis à une distillation à la vapeur d'eau. On arrive à séparer ainsi un acide gras volatil qui passe dans le récipient, tandis que l'eau qui se trouve dans le ballon à distiller renferme en solution un acide fixe. Après filtration chaude de la solution aqueuse et refroidissement, il se dépose des flocons blancs qui sont essorés et recristallisés d'abord dans l'eau,

(1) Voir remarque (1) à la page 235.

puis dans l'alcool; ils fondent à 129-131°. Les résultats obtenus à l'analyse ainsi que le point de fusion de cet acide attestent qu'il s'agit, en ce cas de l'acide sébacique (1).

Poids moléculaire. — Calculé pour $C^{10}O^4H^{18}$: 202; 0gr,1980 d'acide sébacique exigent 19cc,26 de KOH décinormale; poids moléculaire tiré de l'indice de neutralisation : 205.

En ce qui concerne l'acide volatil, contenu dans le distillat, il a été obtenu en quantité si petite qu'on n'a pu l'identifier d'une manière précise. Cependant la formation de l'acide sébacique dans la composition de notre acide isooléique est tellement nette qu'elle donne une preuve suffisante de la constitution de ce dernier acide.

II. *Traitement de la partie liquide du distillat de l'acide oxy-10-stéarique.*

Par pressage, cette partie liquide ne se laisse séparer de la partie solide qu'incomplètement. L'huile qui s'écoule de la presse renferme encore des quantités considérables d'acides solides, c'est-à-dire, d'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et $\Delta_{10.11}$. Pour éliminer ces derniers, nous les avons précipité d'abord par l'acétate de plomb et ensuite par l'acétate de zinc : 180 gr. de notre mélange d'acides liquides sont dissous dans 1 litre d'alcool et précipité à chaud par 30 gr. d'acétate de plomb dans 500 cc. d'alcool; le sel plombique solide est essoré et les eaux-mères traitées deux fois encore par la même quantité d'acétate de plomb. Le dernier précipité étant huileux, il est évident qu'il contient des sels d'acides liquides; on le réunit par conséquent, aux eaux-mères. Ces dernières sont débarrassées de l'alcool, et le résidu est dédoublé par HNO^3 dilué. Pour éliminer les matières insaponifiables, on saponifie les acides gras au moyen de KOH alcoolique, on épuise la liqueur savonneuse à l'éther de pétrole et on décompose la couche aqueuse par H^2SO^4 dilué.

Les acides gras ainsi purifiés sont soumis à une nouvelle précipitation fractionnée, cette fois-ci par l'acétate de zinc : 70 gr. d'acides gras dissous dans 500 cc. d'alcool, sont précipités à chaud par 10 gr. d'acétate de zinc dans 100 cc. d'alcool. On répète cette précipitation deux fois. Le sel zincique, résultant de la troisième précipitation fournit, par dédoublement au moyen de H^2SO^4 dilué, un mélange d'acides qui se congèle à + 3° et fond à 13°, donc, aux mêmes températures que l'acide oléique pur. Les eaux-mères de la dernière précipitation ne contiennent, par conséquent, plus d'acides solides; elles sont débarrassées d'alcool, le résidu est chauffé avec H^2SO^4 dilué et la solution épuisée à l'éther. Après évaporation du dissolvant, on obtient 35 gr. d'acides liquides, se congélant à + 3° que l'on purifie de plus à l'état d'éthers-sels éthyliques : une solution de 35 gr. d'acides dans 240 cc. d'alcool est mise en présence de 120 gr. d'un mélange contenant 1 p. de H^2SO^4 ($d = 1,54$) et 5 p. d'alcool; on chauffe pendant 3/4 d'heure à feu nu dans un ballon

(1) VOERMANN, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 23, p. 272, donne son p. de f. de 134-135°.

muni d'un réfrigérant à reflux. Le contenu du ballon est ensuite versé dans un entonnoir à robinet, additionné de 500 cc. d'une solution de NaCl à 10 0/0, et épuisé trois fois à l'éther. Par agitation avec KOH aqueuse à 1 0/0, la solution éthérée est débarrassée des restes d'acides non éthérifiés, et lavée à nouveau avec une solution de NaCl. On sèche la liqueur éthérée à $CaCl^2$, on chasse le solvant par distillation, et on distille l'huile résiduelle sous pression réduite; la portion principale d'éthers-sels passe sous 60-65 mm Hg à 270-272°. Dans une distillation ultérieure, la portion principale bout sous 25 mm. Hg à 241,5-242° ; elle est saponifiée par KOH alcoolique. En traitant la liqueur savonneuse par H^2SO^4 dilué, on obtient les acides libres que l'on soumet à nouveau à une distillation sous 20 mm. Hg. Il en résulte 5 fractions, passant entre 239 et 245° ; elles présentent indifféremment le même point de solidification de + 3°, elles fondent à 12°, et fixent 90,6 0/0 d'iode.

Oxydation par $KMnO^4$ Les 5 fractions d'acides liquides sont oxydées, chacune séparément. par $KMnO^4$ en solution alcaline, de la façon indiquée ci-dessus. Dans tous les 5 cas, il se forme un mélange d'acides di-alcools fondant à 109-113° dont on peut retirer par cristallisation fractionnée dans l'éther, à côté d'un acide moins soluble dans ce solvant et fusible à 131°, un autre acide isomère, plus facilement soluble, fondant à 99,5-100°. Il n'y a aucun doute que ces acides ne soient identiques aux acides dioxystéariques que l'on obtient dans l'oxydation du mélange d'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ et $\Delta_{10.11}$ par l'acide Caro. L'acide dioxystéarique fusible à 99,5-100° n'abaisse pas le point de fusion de l'acide obtenu par oxydation de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$ et fondant à la même température. Son mélange avec l'acide dioxystéarique F. 84°,5 fond, par contre, à 76-77° et celui fait avec l'isomère fusible à 95°,5 fond à 82°.

L'acide dioxystéarique fusible à 99,5-100°, ainsi obtenu, a été transformé en acide élaïdique $\Delta_{10.11}$, et cela de la façon décrite à propos du même acide-dialcool, préparé par oxydation de l'acide élaïdique $\Delta_{10.11}$. Ce résultat nous a encore confirmé l'identité de ces deux acides dioxystéariques.

Oxydation par l'acide Caro. Nous avons opéré cette oxydation sur 2 gr. d'acides liquides, fondant à 12°. Le produit obtenu fond après cristallisation dans l'alcool et dans l'éther, à 76° ; il représente un mélange de l'acide dioxystéarique fusible à 95°,5 et de son isomère fondant à 84°,5. Notre mélange d'acides est, par conséquent, exempt d'acides élaïdiques $\Delta_{9.10}$ et $\Delta_{10.11}$ qui fournissent, dans cette oxydation, les acides dioxystéariques fusibles à 131° et à 99,5-100°, remarquables par leur insolubilité.

Isomérisation du mélange d'acides liquides au moyen d'acide azoteux. Cette opération a été effectuée d'après les indications de D. Holde et K. Rietz *(D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 99), signalées plus haut à propos de la préparation de l'acide élaïdique $\Delta_{9.10}$ à partir d'acide oléique ; 2 gr. d'acides sont recouverts de 10 cc. de HNO^3 à 30 0/0 et additionnés à 25°, avec agitation, de $0^{gr},15$ de $NaNO^2$ en poudre. Après refroidissement à 18°, les acides, liquides au début, deviennent solides. Ils sont lavés à l'eau et recristallisés dans

l'éther. On arrive ainsi à un produit solide, fusible à 35°, et identique à l'eutectique d'acides élaïdiques $\Delta_{9.10}$ et $\Delta_{10.11}$.

Nous avons donc réussi à confirmer pleinement que le mélange initial d'acides liquides contient, outre l'acide oléique ordinaire, encore son isomère liquide $\Delta_{10.11}$.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole polytechnique tchèque de Brno (Tchécoslovaquie).

N° 26. — Sur les composants sucrés de quelques lichens (1); par Emile VOTOČEK et † Jean BURDA.

(27.11.1925)

Avant 1905, les hydrates de carbone contenus dans les lichens n'ont été que très peu étudiés, sauf peut-être le lichen d'Islande *(Cetraria islandica)*, le *Cladonia rangiferina* et l'*Evernia prunastri*. C'est seulement à partir de ladite année que nos connaissances à ce sujet ont été approfondies, d'une part par les recherches d'Uhlander et Tollens, et de l'autre par celles de Müller. L'étude des premiers auteurs portait, outre les lichens cités plus haut, sur le *Stereocaulon pascale*, le *Peltigera aphtosa*, l'*Usnea barbata* et le *Cornicularia aculeata*.

Voici les résultats obtenus par Uhlander et Tollens :

Tous les lichens étudiés fournissaient par hydrolyse acide les mêmes glucoses, mais en proportion différente. Certains d'entre eux *(Cetraria islandica, Evernia furfuracea, Usnea barbata, Cornicularia aculeata)* renfermaient une forte proportion d'hydrates de carbone solubles dans l'eau chaude et gélatinisant à froid. D'autres *(Cladonia rangiferina, Peltigera aphtosa, Stereocaulon pascale)* n'en contenaient que très peu. Les polyoses gélatinisants donnaient du glucose lors de l'hydrolyse par les acides. A côté de ces polyoses, l'une et l'autre famille de lichens renfermait des hémicelluloses dont l'hydrolyse acide (avec H^2SO^4 à 5-6 0/0) conduisait à un mélange de glucose, de mannose et de galactose. Les hémicelluloses du premier groupe subissaient plus facilement l'attaque par les acides, et dans leurs produits d'hydrolyse le glucose était en proportion prépondérante, tandis que les hémicelluloses du deuxième groupe de lichens s'hydrolysaient plus difficilement. et fournissaient surtout du mannose et du galactose, à côté d'une faible quantité de

(1) Ce travail a été publié, en langue tchèque, dans les mémoires de l'Académie tchèque des Sciences en 1918. Sa publication en français a été retardée pour diverses raisons. Les beaux travaux de Karrer et de ses collaborateurs sur les polyoses des lichens nous obligent à le publier ici pour nous assurer la libre continuation de nos recherches. (E. V.).

glucose. Les lichens de l'une et de l'autre catégorie recélaient en outre une faible proportion de pentosanes et de méthylpentosanes. Le résidu insoluble après l'hydrolyse acide a été considéré comme étant de la cellulose.

Dans la même année 1905, parut le travail de Müller sur la composition chimique des membranes cellulaires des diverses cryptogames. L'auteur constate que les hémicelluloses de *Cladonia rangiferina* renferment un peu de pentosanes et de galactanes, mais pas de lichénine. La cellulose de ce lichen est à base de glucose. Le *lichen d'Islande* se compose, dans sa partie hémicellulosique, de pentosanes, de dextrane et de galactane; sa cellulose est constituée par des molécules de glucose. L'*Evernia prunastri* renferme un polyose soluble dans l'eau chaude (l'évernine) et du galactane; sa cellulose est à base de glucose. Du *Ramalina fractinea*, on peut extraire un polyose soluble dans l'eau chaude et hydrolysable en glucose.

Voilà tout ce que présentait la littérature au moment où nous avons abordé l'étude des lichens au point de vue de leurs constituants sucrés. Nos recherches portaient notamment sur les espèces botaniques suivantes : *Bryopogon jubatum*, *Peltigera canina*, *Peltigera polydactyla*, *Evernia furfuracea*, *Parmelia physodes*, *Umbilicaria pustulata*, et quelques autres. Tous les lichens employés ont été déterminés botaniquement par les professeurs Velenovsky et Kavina de l'Université tchèque de Prague.

Faisons observer que nous nous sommes bornés à la recherche des monoses et polyoses, sans nous soucier de la présence éventuelle des sucres-alcools, de chitine, etc.

Voici comment nous opérions :

Les lichens ont d'abord été soumis à un triage soigné ayant pour but d'écarter les corps étrangers provenant des arbres (aiguilles, fragments d'écorce, etc.) Après cette opération, les échantillons ont été lessivés, pendant 24 heures, avec une solution de K^2CO^3 à 1 0/0 à la température ordinaire, puis lavé par décantation à l'eau froide. Ce lessivage était nécessaire pour débarrasser les lichens des principes amers de nature acide. Les échantillons ont ensuite été desséchés à une température très modérée.

Pour chaque lichen on a déterminé la teneur approximative en hydrates de carbone : 1° solubles dans l'eau bouillante; 2° solubilisés par hydrolyse; 3° résistant à l'hydrolyse. Dans ce but, on a chauffé 1 volume d'extrait aqueux avec le 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique à 25 0/0 pendant deux heures au bain-marie. Après neutralisation par Na^2CO^3, on a dosé le sucre réducteur (méthode Allihn). Le cuivre trouvé a été exprimé en glucose, bien qu'on ait été en présence de mélanges de plusieurs monoses, pouvant même renfermer une petite proportion de sucres hydrolysables, vu que le dédoublement des polyoses en monoses est rarement quantitatif. Il s'agissait simplement d'obtenir des chiffres de première orientation.

Voici le résultat de ces dosages approximatifs effectués avec les

lichens privés des principes amers et desséchés à température modérée :

Nom du lichen	Hydrates de carbone solubles dans l'eau bouillante, hydrolysables par HCl	Hydrates de carbone insolubles dans l'eau bouillante, hydrolysables par H^2SO^4 à 5 0/0
Cetraria islandica.........	25.1 0/0	47.3 0/0
Bryopogon jubatum.......	50.1	15.4
Cladonia rangiferina......	5.8	56.1
Usnea barbata.............	38.3	32.1
Peltigera canina...........	1.3	43.3
Evernia furfuracea........	38.2	21.2
Parmelia physodes.........	31.5	21.1
Evernia prunastri..........	18.6	32.5
Peltigera polydactyla......	27.1	22.1

Après ces essais préliminaires, on a procédé à l'étude : 1° des monoses résultant de l'hydrolyse des polyoses solubles dans l'eau bouillante ; 2° des polyoses hydrolysables par H^2SO^4 à 5 0/0 ; 3° du résidu non attaquable par H^2SO^4 à 5 0/0. Les liqueurs obtenues par hydrolyse ont été évaporées à consistance sirupeuse, puis additionnées d'alcool pour écarter les produits gommeux. Après évaporation de l'alcool, les sirops concentrés ont été abandonnés. Certains d'entre eux cristallisaient au bout de quelques jours, de sorte qu'il a été possible d'ideutifier leur sucre en substance. D'autres au contraire ne donnaient pas de cristaux, et on a dû rechercher les sucres y contenus au moyen des réactions hydraziniques. Le mannose a été identifié à l'état de phénylhydrazone, le galactose soit sous forme de sa méthylphénylhydrazone, soit, après oxydation nitrique, à l'état d'acide mucique. Le glucose a été isolé soit par cristallisation, soit reconnu, dans les sirops préalablement privés de mannose, sous forme de sa phénylosazone. La présence éventuelle de cétose a été décelée par la réaction colorée à la résorcine ou au carbazol. La teneur en pentoses était faible, aussi les avons-nous dosé directement dans les lichens. On ne s'inquiétait pas des méthylpentoses, car il n'y pouvait en exister que des traces.

Donnons maintenant les résultats obtenus avec les divers lichens étudiés.

Bryopogon jubatum.

200 gr. de lichen (purifié au Na^2CO^3 à 1 0/0) ont été extraits trois fois par l'eau bouillante (volume total 6 litres). Les extraits évaporés ont été précipités par de l'alcool à 96 0/0, ce qui a fourni plus de 60 gr. d'un polyose légèrement grisâtre, insoluble dans l'alcool, et

que nous appelons *bryopogine*. Desséchée au-dessus de H^2SO^4 concentré, la bryobogine ne se dissolvait plus que difficilement dans l'eau bouillante, facilement dans l'eau surchauffée (sous pression). Elle ne donnait pas de coloration avec l'iode. Hydrolysée à chaud par H^2SO^4 à 5 0/0, la bryopogine a fourni un sirop, dont on a pu extraire du glucose cristallisé $[\alpha]_D = +48°,03$, c'est-à-dire à l'état de monohydrate.

La comparaison du rendement en sucre cristallisé avec la matière sèche réductrice du sirop générateur nous a montré que le sirop était constitué en majeure partie par du *d*-glucose. Nous disons « en majeure partie », car dans les eaux-mères alcooliques provenant du clairçage des cristaux de ce glucose, nous avons pu constater une petite quantité de mannose et de galactose. On peut donc conclure que la bryopogine est principalement (sinon exclusivement) à base de *d*-glucose. Cette conclusion se trouve corroborée par le fait que l'oxydation nitrique de la bryopogine ne nous a donné que des traces d'acide mucique.

Le lichen privé des substances solubles dans l'eau bouillante a été hydrolysé à chaud avec de l'acide sulfurique à 5 0/0. La liqueur obtenue renfermait du mannose, du galactose et du glucose. Ces sucres sont donc des constituants des hémicelluloses de bryopogon jubatum.

Le résidu après élimination des hémicelluloses, la vraie cellulose du lichen, a été hydrolysée par un contact prolongé, à température ordinaire, avec de l'acide sulfurique à 80 0/0. Au bout de plusieurs jours, la solution noire a été diluée par H^2O jusqu'à une teneur de 3 0/0 de H^2SO^4 environ, puis chauffée au bain-marie pendant 5 heures. Le sirop obtenu ne renfermait ni mannose, ni galactose, ni enfin cétoses. Il donnait avec la phénylhydrazine une osazone fondant de 204 à 205°, très peu soluble dans l'acétone. Le composant sucré de la cellulose de bryopogon jubatum est donc le glucose ordinaire.

Le lichen primitif (non purifié par Na^2CO^3) renfermait 4,1 0/0 de pentose, sous forme de pentosanes.

Evernia furfuracea.

180 gr. de lichen dépouillé des principes amers ont été extraits par 4 litres d'eau bouillante. La liqueur déposait par refroidissement un polyose gélatineux qui, lavé à l'eau froide et à l'alcool, puis desséché au-dessus de H^2SO^4 au dessiccateur, formait une poudre grise. Hydrolysé par H^2SO^4 à 5 0/0, il a fourni un sirop sucré qui se prenait en une masse cristalline après amorçage avec du glucose. Il ne renfermait pas d'autres sucres.

Le filtrat, après le polyose gélatineux, concentré par évaporation et précipité par l'alcool, a déposé une poudre grise, dont l'hydrolyse par H^2SO^4 à 5 0/0 a donné du glucose, du mannose et du galactose. Le premier de ces sucres (le glucose) s'est séparé en cristaux de monohydrate à $[\alpha]_D = +47°,66$.

Les eaux de lavage alcooliques de la « furfuro-evernine » donnaient, à l'hydrolyse, du galactose et du glucose.

Le résidu du lichen insoluble dans l'eau bouillante s'est laissé hydrolyser (par H^2SO^4 à 5 0/0) en mannose, galactose et glucose. La partie hémicellulosique de Evernia furfurarea est donc constituée par du mannane, du galactane et du glucosane.

Ce qui restait après le traitement à H^2SO^4 à 5 0/0, a été saccharifié par H^2SO^4 à 80 0/0. Le produit sucré obtenu ne renfermait ni mannose, ni galactose, mais uniquement un sucre dont la phénylosazone, difficilement soluble dans l'acétone, fondait entre 203° et 204°. On peut en conclure que la cellulose de Evernia furfuracea a pour composant sucré le glucose ordinaire.

Le lichen brut (non purifié par Na^2CO^3) contenait 3,7 0/0 de pentosanes.

Parmelia physodes.

150 gr. de lichen débarrassé des principes amers ont été plusieurs fois extraits par un excès d'eau bouillante, les extraits ont été concentrés et additionnés d'alcool. Le précipité obtenu correspondait à 46 gr. de matière sèche. Hydrolysé par H^2SO^4 à 5 0/0, ce polyose donnait un sirop qui cristallisait lentement. Au bout de quelques mois, on a pu en extraire (par clairçage avec de l'alcool à 96 0/0) des cristaux de *glucose monohydraté*, $[\alpha]_D = +46°,5$, dont la phénylosazone, difficilement soluble dans l'acétone, fondait entre 204 et 205°.

L'alcool de lavage des cristaux de glucose renfermait du mannose et du galactose qui ont été identifiés respectivement par la méthylphénylhydrazone F. 190-191° et la phénylhydrazone F. 195°.

Le résidu du lichen traité à l'eau bouillante correspondait à 33 gr. de matière sèche. Par H^2SO^4 il a fourni un sirop contenant du mannose (phénylhydrazone F. 195°) et du galactose (méthylphénylhydrazone F. 189-190°). Lors de l'oxydation nitrique du sirop, on obtenait de l'acide mucique (F. 226°).

Après l'élimination des hémicelluloses, il restait 12 gr. de cellulose vraie. Son hydrolyse par H^2SO^4 à 80 0/0 donnait un sirop exempt de galactose et de mannose, mais renfermant un sucre à phénylosazone peu soluble dans l'acétone et fondant à 204°. C'est certainement le glucose ordinaire.

Le lichen brut (non traité par Na^2CO^3) renfermait 4,1 0/0 de pentosanes.

Peltigera polydactyla.

35 gr. de lichen (purifié par Na^2CO^3) ont été traités en 3 fois par 5 litres d'eau bouillante. L'extrait, concentré par évaporation, séparait après addition d'alcool une substance visqueuse correspondant (après dessiccation sur H^2SO^4) à 7 gr. de polyoses. Le sirop obtenu par H^2SO^4 à 5 0/0 cristallisait lentement. Après un repos de plusieurs mois, on a pu en isoler du monohydrate de glucose cristallisé, $[\alpha]_D =$ de $+46,4$ à $47°,3$. Sa phénylosazone était peu soluble dans l'acétone et fondait vers 208°.

Dans les eaux-mères alcooliques obtenues dans le clairçage de ce glucose, nous avons pu constater la présence d'un peu de mannose

et de galactose (phénylhydrazone peu soluble dans l'eau, F. 195° ; acide mucique, F. 218-219°).

Le lichen privé des matières solubles dans l'eau bouillante (25 gr. environ de matière sèche) a été hydrolysé par H^2SO^4 à 5 0/0. Le sirop sucré résultant contenait du mannose (phénylhydrazone peu soluble, F. 195-195°) et du galactose (méthylphénylhydrazone F. 190-191°).

Le polyose résiduel, non attaquable par les acides dilués, a été traité par H^2SO^4 à 80 0/0. Il a donné un sirop exempt de mannose et de galactose, et qui fournissait une phénylhydrazone peu soluble dans l'acétone, F. 204-205°. C'était sans doute du glucose.

Le lichen brut accusait 1,8 0/0 pentoses à l'état de pentosanes.

Umbilicaria pustulata.

25 gr. de lichen (purifié par Na^2CO^3) ont été traités par 6 litres d'eau bouillante. La précipitation par l'alcool de l'extrait concentré a donné 10 gr. environ d'un polyose. Son hydrolyse par H^2SO^4 à 5 0/0 a conduit à un sirop qui cristallisait lentement. Après plusieurs mois, il était entièrement solide. Sa partie cristalline (isolée par l'alcool à 96 0/0) était du glucose monohydraté, $[\alpha]_D = +46°,4$; la phénylosazone correspondante se dissolvait peu dans l'acétone et fondait de 208 à 209°.

Les eaux-mères alcooliques du sucre ci-dessus contenaient du mannose (phénylhydrazone F. 195°) et du galactose (méthylphénylhydrazone F. 190-191°).

Le lichen privé des matières solubles par extraction à l'eau bouillante, a été hydrolysé par H^2SO^4 à 5 0/0. Le sirop obtenu se composait de glucose (isolé à l'état de monohydrate $[\alpha]_D = 44°$), de mannose (phénylhydrazone F. 195°) et de galactose (méthylphénylhydrazone F. 190-191°).

Le résidu résistant aux acides dilués a fourni par hydrolyse avec H^2SO^4 à 80 0/0 un sirop qui ne renfermait ni mannose ni galactose et séparait par un excès d'acétate de phénylhydrazine une osazone peu soluble dans l'acétone, fondant à 205-206°. Cette cellulose encore est à base de glucose ordinaire.

En ce qui concerne les pentosanes, on en a trouvé 2,3 0/0 dans le lichen brut.

Peltigera canina.

Le lichen purifié par Na^2CO^3 ne renfermait pas une quantité appréciable de polyoses solubles dans l'eau bouillante. Traité par H^2SO^4 à 5 0/0 à chaud, il a donné un sirop dans lequel nous avons pu constater la présence de mannose (phénylhydrazone F. 195°) et de galactose (méthylphénylhydrazone F. 188°, acide mucique F. 220°). Le filtrat après la méthylphénylhydrazone de galactose fournissait une phénylosazone peu soluble dans l'acétone, fondant entre 202 et 203°. Cette osazone peut être ramenée soit à un restant de mannose soit à la présence d'une petite quantité de glucose.

Le résidu cellulosique, saccharifié par H^2SO^4 à 80 0/0 n'a donné

que du glucose (phénylosazone difficilement soluble dans l'acétone, absence de mannose et de galactose).

Teneur en pentosanes du lichen brut = 1,6 0/0.

Notre étude des lichens se laisse résumer comme suit :

1° Presque tous les lichens étudiés par nous renfermaient des polyoses solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool. Ces polyoses étaient constitués en majeure partie par des glucosanes.

2° Les hémicelluloses de ces lichens étaient principalement à base de mannose et de galactose (mannanes, galactanes).

3° Les celluloses vraies de ces lichens sont formées de molécules de glucose (gluco-celluloses).

(Laboratoire de chimie organique de l'École polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

N° 27. — Le mécanisme de la synthèse des acides α-aminés par la réaction de Strecker. IIe mémoire. Sur la disparition de l'ammoniaque et les réactions intermédiaires; par **M. C. SANNIÉ.**

(24.11.1925.)

Dans un mémoire publié antérieurement dans ce recueil (1), nous avons montré comment la disparition de l'acide cyanhydrique, dans la réaction de Strecker (I) :

$$\text{(I)} \qquad CH^3\text{-}CHO + HCN + NH^3 = CH^3\text{-}CH\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown CN \end{matrix} + H^2O$$

paraissait suivre le mode bimoléculaire irréversible, mais qu'il apparaissait un facteur de perturbation dans l'équation donnant la constante de vitesse. Il est nécessaire de confirmer les résultats obtenus, et de savoir si l'on retrouve, pour la disparition de l'ammoniaque dans l'équation (I), les mêmes irrégularités. S'il en est ainsi, il convient alors de rechercher les facteurs de perturbation, d'établir quels sont les corps intermédiaires possibles et comment ils influencent la réaction.

1. *Courbe de disparition de l'ammoniaque dans l'équation* (I).

Il est indispensable de préciser parfaitement les conditions d'opération pour le dosage titrimétrique de l'ammoniaque. D'une part, en effet, on ne peut pas utiliser n'importe quel indicateur ; d'autre part il se produit, dans le cours de la réaction, de l'α-aminopropionitrile qui se comporte, ainsi que M. Delépine l'a montré, comme une base faible. Il ne sera donc possible d'établir les courbes de disparition de l'ammoniaque et de l'aminonitrile que si les indicateurs choisis sont, les uns sensibles au premier de ces corps et insensibles au

(1) Voir pour la Bibliographie le mémoire publié antérieurement dans ce *Bulletin* [3], 1925, t. 37, p. 1557-1576.

second, les autres au contraire sensibles à la fois à l'ammoniaque et à l'aminonitrile. D'après les indications de M. Delépine, NH^3 est monobasique au tournesol et au méthylorange, tandis que l'α-aminopropionitrile est insensible au tournesol et monobasique au méthylorange, et l'iminopropionitrile insensible à ces deux indicateurs. On peut donc avec un acide fort doser en présence de tournesol l'ammoniaque seule, tandis qu'en présence de méthylorange on dose la somme ammoniaque + aminonitrile. Nous avons d'abord employé le tournesol, mais comme les virages ne sont pas très nets, nous l'avons remplacé, après essai de plusieurs autres colorants, par le rouge de phénol. Le bleu de bromothymol (p_H = 6,0 à 7,6) et le bleu de bromophénol (p_H = 2.8 à 4,6) ne donnent pas de résultats satisfaisants. Le rouge de méthyle, jaune à p_H = 6,0 et rouge à p_H = 4,4, ne présente pas d'avantages sur l'hélianthine. Le virage alcalin du rouge de phénol, à p_H = 8,4, est rouge franc, tandis que son virage acide à p_H = 6,8 est jaune très clair. Au contraire, le virage alcalin du méthylorange à p_H = 4,4 est jaune franc, tandis que son virage acide est rouge rose à p_H = 3,1. On opère ainsi dans une zone jaune, très nette avec un peu d'habitude. Nous nous sommes assurés que le rouge de phénol et le tournesol donnent des résultats comparables.

On doit faire subir aux chiffres expérimentaux certaines corrections. D'abord, par suite de la différence de p_H entre les virages des deux indicateurs employés, il faut, pour titrer une base comme NH^3 par un acide fort, plus d'acide avec un indicateur qu'avec l'autre.

Ensuite, nous avons obtenu dans nos solutions l'acide cyanhydrique à un titre connu (N/10, N/5, etc.) en décomposant par HCl du cyanure de potassium commercial. Ce produit contient toujours, par rapport à sa teneur en HCN, un excès d'alcali combiné à CO^2 ou libre, et dont il est nécessaire de tenir compte. Toutes ces corrections ont été effectuées dans les résultats donnés ci-dessous.

Voici comment furent conduites les expériences : on ajoute à 10 cc. de la solution à doser une goutte de solution aqueuse de rouge de phénol (solution mère à 4 0/00 selon Clark (1), puis de l'acide chlorhydrique N/10. On pousse le virage au jaune bien net, en comparant avec la teinte obtenue sur une solution d'ammoniaque témoin. On ajoute ensuite deux goutte de solution aqueuse d'hélianthine à 1 0/0, et on continue à verser de l'acide titré jusqu'à ce que la teinte vire au rose. Ce dernier changement est le plus difficile à apprécier, et c'est ici que les erreurs expérimentales sont les plus considérables. Signalons que l'emploi combiné du rouge de phénol et du méthylorange dans les proportions indiquées ci-dessus est très commode pour le dosage de l'ammoniaque. On voit la teinte rouge du premier indicateur devenir jaune, sans brusquerie, puis, dès qu'il y a une quantité suffisante d'acide, le second indicateur vire subitement au rouge. On note le chiffre obtenu en retranchant la goutte qui a provoquée le second virage. C'est ainsi que nous avons titré les solutions témoins.

On comprend, d'après ce qui précède, que l'on n'ait plus dans ces dosages une précision comparable à celle obtenue dans le

TABLEAU I.

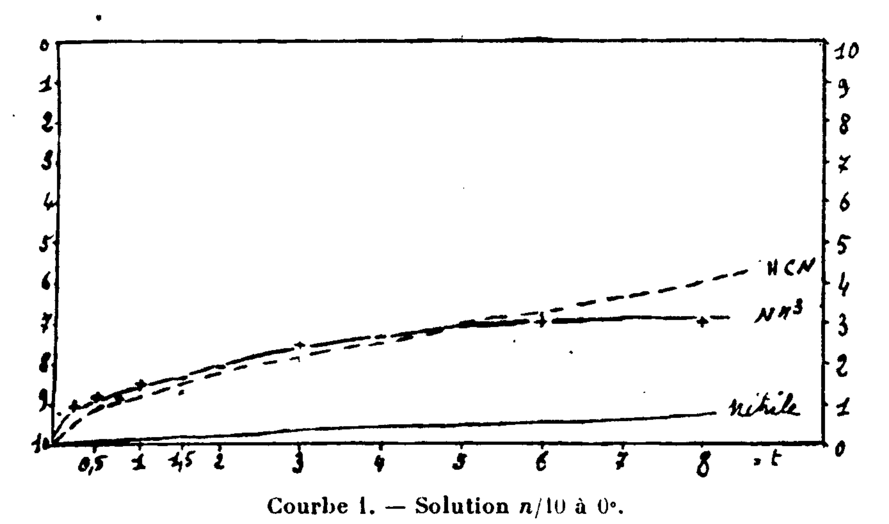
	Temps *t* en heures																	
	0,25	0.05	0,75	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	24	48	72	96	120	144
Colonne I (1) Sol. *n*/10 à 0°	9,00	8,75	8,80	8,50	8,40	8,10	7,65	7,45	»	7,00	»	7,00	4,80	5,00	5,45	5,55	5,60	5,70
	9,95	9,80	9,80	9,70	9,80	9,70	9,60	9,60	»	9,40	»	9,40	7,20	6,60	6,70	6,80	6,90	6,80
Colonne II Sol. *n*/5 à 0°	8,65	8,45	8,25	8,15	8,05	7,65	7,25	7,00	»	6,30	»	5,75	3,85	4,50	5,25	5,55	5,75	5,85
	10	9,95	9,85	9,80	9,80	9,80	9,80	9,65	»	9,45	»	8,90	7,40	7,00	7,05	7,15	7,10	7,20
Colonne III Sol. *n*/10 à 20°	8,70	8,05	7,60	7,20	6,50	5,95	5,10	4,55	4,35	4,10	3,95	3,85	4,25	5,20	5,20	»	»	»
	9,80	9,80	9,60	9,50	9,20	9,05	8,70	8,45	8,20	7,90	7,75	7,50	7,20	7,70	7,70	»	»	»

(1) Dans chaque colonne, les chiffres supérieurs correspondent au nombre de cc. d'acide versés en présence de rouge de phénol, les chiffres inférieurs au nombre de cc. d'acide versés en présence d'hélianthine.

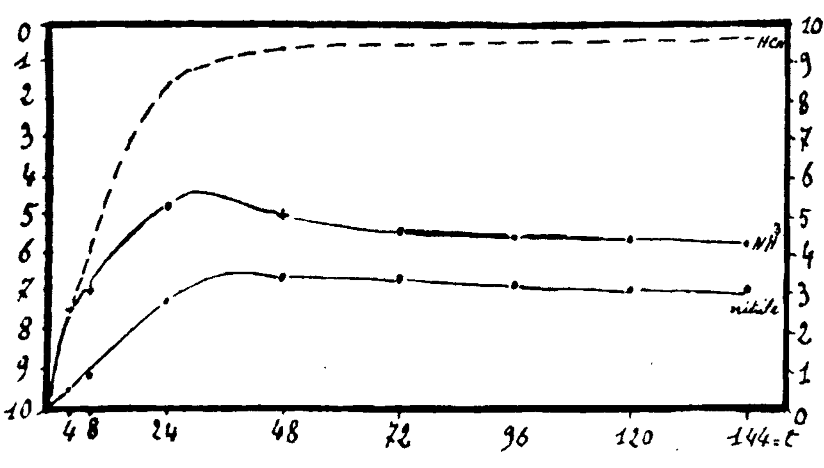
titrage de l'acide cyanhydrique par l'argentimétrie, surtout pour les chiffres obtenus avec l'hélianthine. Cependant les courbes sont suffisamment régulières et semblables pour être efficacement interprétées.

Comme nous l'avions fait précédemment, nous avons choisi dans l'ensemble de nos résultats certaines expériences donnant la disparition de l'ammoniaque et de l'aminonitrile, à des températures et à des concentrations différentes. Les chiffres sont rassemblés dans le tableau I et les courbes 1, 1 *bis*, 2, 2 *bis*, 3 et 3 *bis*.

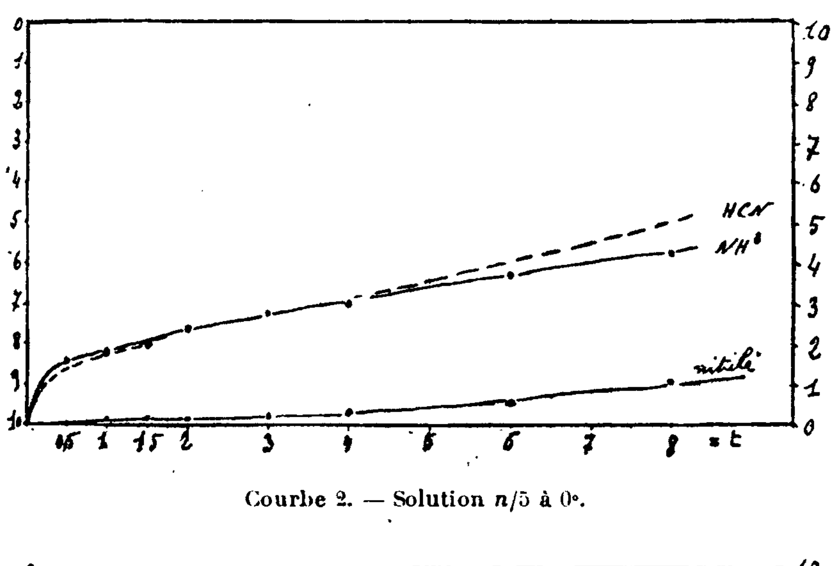
Dans la colonne I du tableau I, les chiffres sont obtenus en solution N/10 à 0°; dans la colonne II, en solution N/5 à 0° ; dans la colonne III, en solution N/10 à 20°. Nous avons dédoublé chaque



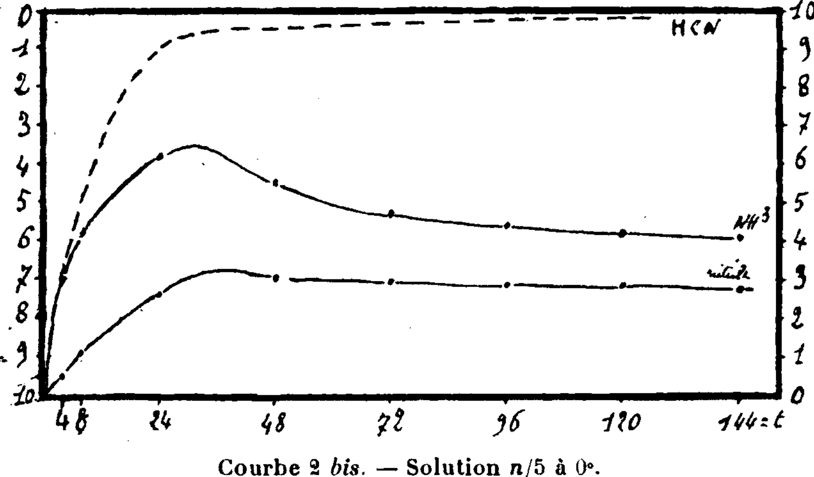
Courbe 1. — Solution $n/10$ à 0°.



Courbe 1 *bis*. — Solution $n/10$ à 0°.



Courbe 2. — Solution $n/5$ à 0°.



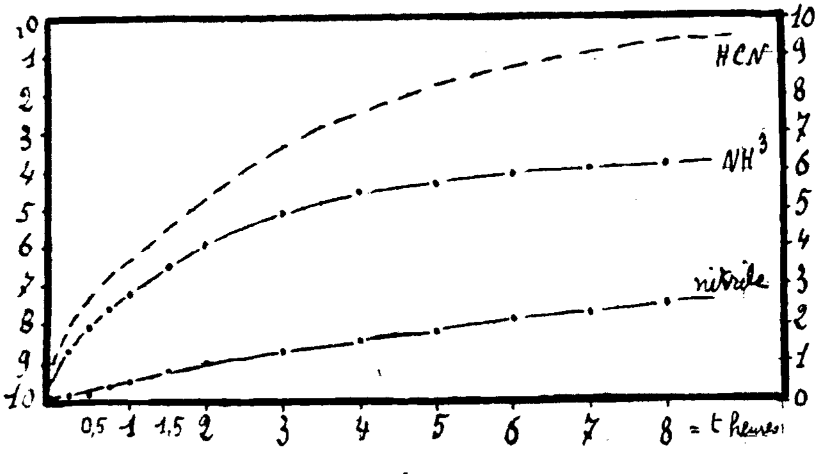
Courbe 2 *bis*. — Solution $n/5$ à 0°.

courbe en deux parties. La première (graphiques 1, 2 et 3) correspond aux huit premières heures de la réaction, la deuxième (graphiques 1 *bis*, 2 *bis* et 3 *bis*) correspond à la réaction totale. Aux chiffres de la colonne I du tableau I correspondent les courbes 1 et 1 *bis*, à ceux de la colonne II les courbes 2 et 2 *bis*, à ceux de la colonne III les courbes 3 et 3 *bis*. Les temps en heures sont portés en abscisses, tandis que les quantités restantes (a-x côté gauche), ou transformées (x, côté droit), sont portées en ordonnées, pour une concentration initiale a arbitrairement fixée égale à 10. La courbe inférieure, dans tous ces graphiques, correspond au nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique N/10 utilisés pour obtenir le virage de l'hélianthine, et par conséquent à la

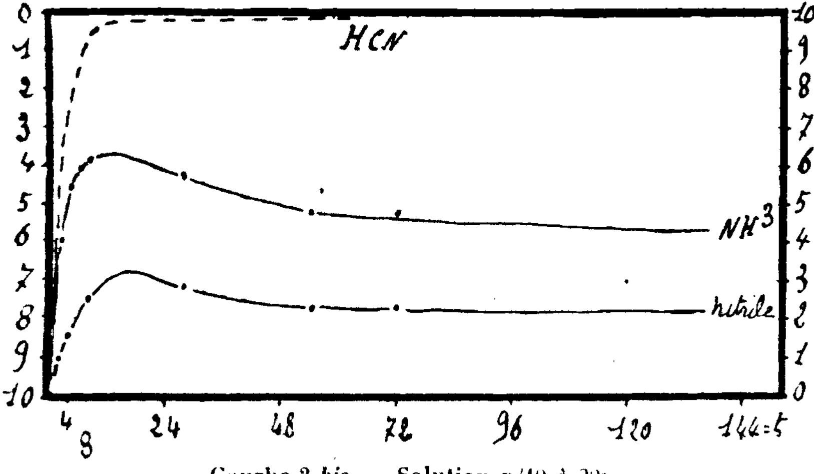
somme ammoniaque + aminonitrile ; la courbe supérieure est obtenue par HCl N/10 en présence de rouge de phénol ; c'est la courbe de disparition de l'ammoniaque. En outre. nous avons reporté en pointillé les courbes de disparition de HCN correspondant à chacune de ces réactions. Les chiffres donnés ici ont été corrigés des erreurs dues aux indicateurs et à l'alcalinité du cyanure.

Résultats.

Comme dans le cas de l'acide cyanhydrique, on voit que la variation de température modifie beaucoup la vitesse de la réaction, tandis que la variation de la concentration n'a que peu d'in-



Courbe 3. — Solution $n/10$ à 20°.



Courbe 3 *bis*. — Solution $n/10$ à 20°.

fluence. Si nous considérons seulement les huit premières heures (courbes 1, 2 et 3), on peut se rendre compte que, pour les réactions accomplies à 0°, et quelle que soit la concentration, on obtient des courbes qui sont pratiquement identiques à celles obtenues dans les mêmes conditions pour la disparition de HCN. Ce n'est que vers la 6e ou la 8e heure que les deux réactions se séparent, le tracé correspondant à HCN devenant supérieur à celui correspondant à NH^3. De plus, et quelle que soit la concentration, le nitrile obtenu est à peine décomposé (courbe inférieure). Au contraire, les graphiques obtenus à des températures plus élevées ont une allure entièrement différente. Ils montrent d'une façon certaine que cette identité entre les disparitions de NH^3 et de HCN n'est qu'apparente, et provient du ralentissement de la réaction. Lorsque l'on accélère celle-ci, non seulement l'ammoniaque disparaît moins vite que l'acide cyanhydrique, mais aussi le nitrile formé disparaît beaucoup plus rapidement.

L'examen des graphiques 1 *bis*, 2 *bis* et 3 *bis*, c'est-à-dire de l'ensemble de la réaction, va nous révéler la cause de cette divergence. Les courbes ont toutes la même allure, et le fait essentiel, c'est qu'*entre la 24e et la 48e heure on voit réapparaître une base aussi forte que l'ammoniaque*. Ainsi, *tandis que HCN continue à disparaître suivant la loi que nous avons étudiée auparavant, les tracés obtenus en dosant NH^3 et l'aminonitrile, après avoir atteint un maximum s'infléchissent, pour diminuer à mesure que t augmente. On obtient ainsi une courbe à maximum, une courbe en cloche.*

Ces courbes sont caractéristiques. *Il se produit dans la solution deux réactions consécutives. la deuxième faisant réapparaître un des produits dosés.* On ne peut donc pas obtenir une constante de vitesse par application de la loi des masses, ni dans le cas de la disparition de HCN, ni dans celui de la disparition de l'ammoniaque.

Comme dans le cas de l'acide cyanhydrique, l'ordre de la réaction, calculé avec la formule :

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}}$$

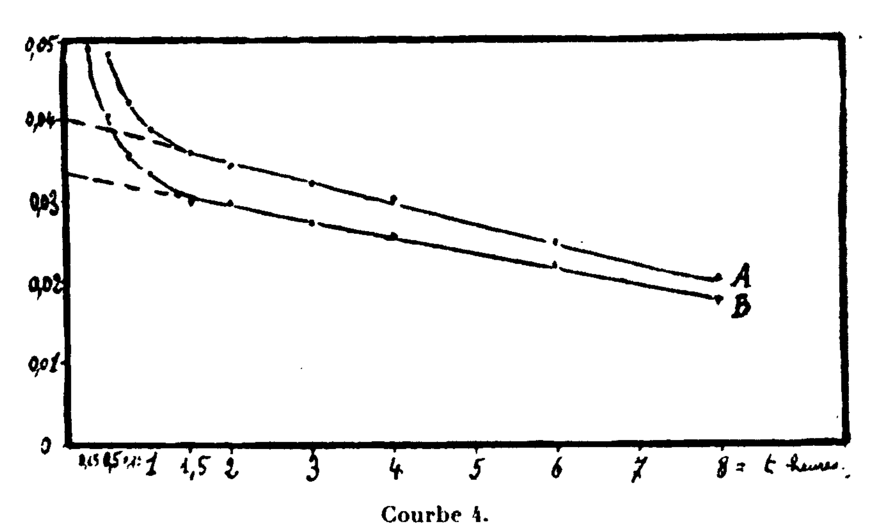
varie entre 1 et 2, tandis que la constante de vitesse décroît régulièrement (tableau II).

L'examen des chiffres du tableau II permet de faire encore ressortir la différence existant entre les courbes obtenues à 20° (courbes 3 et 3 *bis*) et celles obtenues à 0° (courbes 2, 2 *bis*, 1 et 1 *bis*). La décroissance de la « constante » de vitesse, pour les courbes du premier type, d'abord rapide, tend à partir de la première heure à devenir une fonction linéaire. Dans les autres courbes provenant d'expériences à 0°, la perturbation initiale étant beaucoup plus étalée s'étend sur l'ensemble du tracé, et la décroissance de K suit, en première approximation, une loi hyperbolique analogue à celle de la première heure dans les expériences à 18° ou 20°.

Tableau II

donnant les valeurs de $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (formule des réactions bimoléculaires) en fonction du temps t.

Valeurs de K pour les courbes	Temps *t* en heures					
	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2
3 et 3 *bis*........	0,0597	0,0484	0,0421	0,03892	0,0358	0,03405
2 et 2 *bis*........	»	0,0353	»	0,0220	0,0177	0,0156
1 et 1 *bis*........	»	0,026	»	0,0173	0,0159	0,0117
	3	**4**	**6**	**8**	**24**	
3 et 3 *bis*........	0,0320	0,0300	0,0239	0,0200	»	
2 et 2 *bis*........	0,0127	0,0107	0,0098	0,00905	0,00680	
1 et 1 *bis*........	0,00995	0,00855	0,0075	0,00673	0,00451	



Courbe 4.

A = Variation de $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ pour la courbe 3 à 20°,

B = Variation de $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ pour une courbe à 18°,5 ; en fonction de t.

Dans la courbe 4, nous avons porté en A la variation de $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-)x}$ pour la courbe 3 (huit premières heures) et en B la variation analogue de K pour une courbe semblable (non donnée dans ce mémoire) obtenue à 18°,5. Les temps en heures sont portés en abscisses, les variations de K en ordonnées. Le trait pointillé représente la variation théorique de K, obtenue par prolongation de la partie linéaire des courbes.

On pourrait, avec ce graphique, calculer facilement pour la disparition de l'ammoniaque dans la réaction de Strecker, une équation analogue à celle que nous avons établie auparavant pour la disparition de l'acide cyanhydrique. Il suffirait de remplacer K, dans l'équation des réactions bimoléculaires irréversibles, par sa valeur tirée du graphique n° 4, donnant $K = \beta - \alpha t$. Mais, ainsi que nous le verrons plus loin, ce calcul n'est qu'accessoire pour l'interprétation de la réaction.

II. *Etude des réactions intermédiaires.*

Les résultats obtenus jusqu'ici nous permettent d'admettre, avec une grande vraisemblance, que, dans la réaction de Strecker :

(I) $$CH^3\text{-}CHO + HCN + NH^3 = CH^3\text{-}CH\langle^{NH^2}_{CN}$$

deux molécules réagissent, d'une manière irréversible, mais qu'en même temps se produit une perturbation provenant d'une réaction secondaire au cours de laquelle il apparaît de nouveau l'un des produits initiaux, l'ammoniaque. Mais il est indispensable, non pas seulement de supposer par des hypothèses plus ou moins hasardeuses, d'après les résultats obtenus précédemment, l'existence de tel ou tel mécanisme, mais d'essayer une vérification expérimentale de ces hypothèses. Il faut non seulement prévoir les corps intermédiaires possibles, mais étudier ces produits eux-mêmes, dans la mesure où l'expérience le permet.

D'après l'équation I, le nombre de ces corps intermédiaires est assez restreint. On peut formuler ainsi les équations possibles :

(II) $$CH^3\text{-}CHO + NH^3 = CH^3\text{-}CH\langle^{NH^2}_{OH} + H^2O$$

puis $$CH^3\text{-}CH\langle^{NH^2}_{OH} + HCN = CH^3\text{-}CH\langle^{NH^2}_{CN} + H^2O$$ et

(III) $$CH^3\text{-}CHO + HCN = CH^3\text{-}CH\langle^{OH}_{CN} + H^2O$$

puis $$CH^3\text{-}CH\langle^{OH}_{CN} + NH^3 = CH^3\text{-}CH\langle^{NH^2}_{CN} + H^2O$$

Étude de la réaction (II). — Ce fut ainsi que A. Strecker opéra lorsqu'il découvrit l'alanine. Après lui, H. Strecker, Limpricht (1), Urech, Lipp (2), E. Erlenmeyer et ses élèves Sigel et Passavant, M. Delépine, Ciamician et Silber (3), Plöchl (4), etc., ont utilisé dans leurs synthèses de divers acides aminés ou iminés les aldéhydates d'ammoniaque correspondants. Il est donc naturel de supposer qu'en faisant réagir non plus l'aldéhyde-ammoniaque préparée d'avance, mais ses éléments séparés, l'aldéhyde et l'ammoniaque, sur l'acide cyanhydrique, il se forme d'abord une combinaison ammoniacale de l'aldéhyde, puis que cette combinaison réagit, d'après le schéma (II), sur l'acide cyanhydrique pour former un aminonitrile. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons établi les courbes de la disparition de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, dans la réaction de l'acétaldéhyde ammoniaque sur HCN.

On connait le peu de fixité de composition de l'acétaldéhyde ammoniaque. M. Delépine (5) a montré qu'à l'état sec ce corps se présente comme une éthylidène-imine CH^3-CH=NH polymérisée, mais qu'il réagit en solution aqueuse comme s'il possédait la formule d'une oxyamine $CH^3CH<^{NH^2}_{HO}$ (au moins dans la réaction de Strecker). Des essais que nous ne pouvons développer ici nous ont permis de constater que le produit qui nous a servi dans les expériences suivantes contenait de 85 à 90 0/0 de son poids d'aldéhydate, et que l'on trouvait en général un léger excès d'aldéhyde par rapport à l'ammoniaque qu'il contient. Nous nous sommes alors assuré que cet excès d'aldéhyde n'influençait pas la forme des courbes obtenues, et nous nous sommes basés, pour l'établissement des solutions dans nos expériences, sur le taux d'ammoniaque du produit.

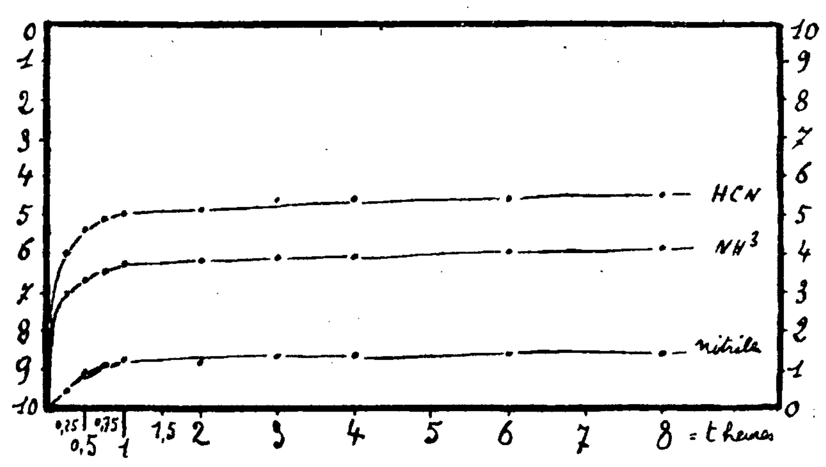
Dans le tableau III et la courbe n° 5, nous avons inscrit

TABLEAU III.

Solution n/10 à 0° de CH^3-CHO-NH^3 — HCN. Nombre de cc versés	Temps *t* en heure								
	0,25	0,5	0,75	1	2	3	4	6	8
I. NO^3Ag	6,00	5,40	5,10	5,00	4,90	4,60	4,60	4,60	4,60
II. HCl *n*/10 en présence de rouge de phénol	7,10	6,70	6,50	6,30	6,15	6,10	6,10	5,95	5,90
III. HCl *n*/10 en présence d'hélianthine	9,60	9,05	8,90	8,75	8,85	8,70	8,70	8,70	8,70

les résultats d'une expérience choisie parmi les plus caractéristiques. Elle fut exécutée en solution N/10, à 0°, à l'obscurité. La colonne I du tableau III correspond à la courbe de disparition de

l'acide cyanhydrique, tracé HCN de la courbe n° 5. La colonne II



Courbe 5. — Réaction de HCN sur l'aldéhydrate d'ammoniaque en sol. $n/10$, à 0°.

correspond au virage de HCl N/10 en présence de rouge de phénol. et mesure la disparition de NH^3 : c'est le tracé NH^3 du graphique n° 5. Enfin la colonne III indique le nombre de cc. d'HCl N/10 en présence d'hélianthine, il correspond au tracé *nitrile* de la courbe, et suit la disparition de l'amino-nitrile formé. Comme dans lès courbes précédentes, les temps sont portés en abcisses et les quantités transformées ou restantes, rapportées à 10, en ordonnées. Toutes les autres expériences nous ont données des résultats analogues. La réaction est très irrégulière *au début*, la quantité d'HCN transformé dès le premier quart d'heure variant entre 4 et 6 dixièmes de la concentration initiale. Si l'on augmente la température, la réaction devient si rapide et si complète qu'il n'est plus possible de la suivre dans le temps.

On peut ainsi se rendre compte que l'allure de la réaction entre l'aldéhydate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique est entièrement différente de celle des réactions entre l'aldéhyde et les éléments du cyanure d'ammonium. On ne retrouve plus la marche progressive de ces dernières. Dès le début, il y a un excès d'ammoniaque. et une partie de l'aminonitrile formé se décompose. à moins qu'il ne se forme, en même temps que l'aminonitrile, un autre composé ne réagissant pas sur les colorants. Ces résultats paraissent confirmer l'hypothèse de M. Delépine d'après laquelle, *dans la réaction de Strecker il apparaît simultanément de l'ammoniaque, de l'amino et de l'iminonitrile, et la réaction ne peut pas être complète.* Ici, une réaction entre l'aminonitrile et l'oxynitrile n'est pas possible, d'une part, et, d'autre part, l'aminonitrile ne se décompose que très lentement à 0°. On ne peut expliquer les courbes précédentes qu'en admettant l'hypothèse de M. Delépine.

Quel que soit le mécanisme de la réaction, il nous a paru que les

résultats précédents ne permettaient pas de faire de l'aldéhydate d'ammoniaque une étape intermédiaire dans la réaction de l'acétaldéhyde sur $HCN + NH^3$. Ce résultat essentiel explique les conclusions divergentes et les contradictions que nous avons relevées antérieurement. *La réaction dite de Strecker, c'est-à-dire la réaction entre les combinaisons ammoniacales des aldéhydes et l'acide cyanhydrique, est différente dans son mécanisme de la réaction entre l'aldéhyde et les éléments du cyanure d'ammonium.* C'est parce que cette différence est restée longtemps insoupçonnée que s'est établie une confusion entre les deux réactions, appelées toutes deux « réactions de Strecker ».

Puisque la vraie réaction de Strecker, donnée par les formules (II), (page 262), est différente de celle que nous étudions, il reste à examiner si l'oxynitrile est effectivement le corps intermédiaire cherché.

Etude de la réaction III (page 262). Si l'on admet que le nitrile lactique apparaît au cours de la réaction, d'après les formules :

$$(a) \qquad CH^3\text{-}CHO + HCN = CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. + H^2O$$

et

$$(b) \qquad CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right. + NH^3 = CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}NH^2\\CN\end{matrix}\right. + H^2O$$

nous devons étudier successivement *a)* et *b)*.

Réaction a. — Nous pensions obtenir des résultats analogues à ceux de Bougault et Perrier dans leur étude sur la réaction de Kiliani. Dans les diverses conditions où nous avons opéré, en solutions N/5 à 18°, N/2 à 20°, N/10 à 20°, etc.; en milieu neutre, légèment alcalinisé, ou en solution N/10 en KOH et N/5 en HCN, nous n'avons jamais observé qu'une très lente disparition de l'acide cyanhydrique, indiquant que même en milieu fortement alcalin il ne se forme que très peu d'oxynitrile dans les conditions de l'expérience. Puisque la réaction la plus lente règle la vitesse du système, l'oxynitrile ne paraît pas être ici le terme intermédiaire.

Malgré ces résultats négatifs, il nous a paru indispensable de poursuivre l'étude de la réaction *b)*. La formation du nitrile lactique est essentiellement provoquée par une catalyse. Le mode de synthèse de Simpson et Gautier est basé sur le fait suivant : Si on laisse en contact pendant huit ou quinze jours, à 20° au moins, des proportions équimoléculaires d'acide cyanhydrique anhydre et d'acétaldéhyde, il se forme intégralement du nitrile lactique. Si maintenant on distille ce corps à la pression atmosphérique, il passe, entre 182° et 184°, un liquide qui est constitué presque exclusivement par un mélange d'aldéhyde et de HCN. La distillation a détruit le nitrile formé. Il suffit d'abandonner, dans les mêmes conditions qu'auparavant, le mélange ayant passé à la distillation pour obtenir de nouveau, 8 à 15 jours après, du nitrile lactique à peu près pur.

Les travaux de Colson et surtout ceux d'Ultée ont éclairci entiè-

rement le mécanisme catalytique que laissaient prévoir les expériences de Simpson et Gautier. J. Ultée a montré que les cyanhydrines se forment très rapidement par addition d'une trace d'un alcali ou d'un sel alcalin à un mélange d'acide cyanhydrique anhydre et d'une aldéhyde ou d'une cétone, mais que, dans un mélange sans ions OH^-, il ne se formait pas du tout de cyanhydrine, au moins au début. Les résultats de A. Gautier deviennent alors facilement explicables par une catalyse par des ions OH cédés progressivement à la solution par le verre. De même, les résultats expérimentaux de Bougault et Perrier sur l'alcalinité nécessaire dans la réaction de Kiliani consolident l'hypothèse d'une formation intermédiaire du nitrile glucoheptonique.

Dès lors, les résultats exposés ci-dessus ne peuvent suffire à rejeter l'hypothèse d'une formation d'oxynitrile dans la réaction étudiée. De ce qu'en solution étendue, N/10 ou N/5, et dans le cas particulier de l'acétaldéhyde, la synthèse d'oxynitrile est très lente lorsqu'elle est catalysée par KOH ou NaOH, on ne peut rien conclure sur la vitesse qu'elle peut avoir avec un autre catalyseur comme NH^3. Nous avons alors entrepris l'étude de la réaction du nitrile lactique sur l'ammoniaque.

Réaction b. — Le nitrile lactique fut préparé selon les indications de J. Ultée. Pour s'assurer de la pureté du produit obtenu, nous avons cherché à en doser l'azote par la méthode de Kjeldhal. L'expérience nous a appris que certaines précautions sont nécessaires pour obtenir, par cette méthode, avec des corps comme le nitrile lactique, des chiffres corrects. Le produit anhydre étant très hygroscopique, la pesée doit être rapide. Si, en outre, on en fait la destruction par kjeldahlisation sans précautions spéciales, il se produit toujours un déficit considérable dans le taux d'azote trouvé. Ces résultats défectueux proviennent, soit d'un entraînement du nitrile par la vapeur d'eau qui s'échappe au début de la destruction, soit tout simplement de ce que ce corps est volatil et plus ou moins décomposé à la température d'ébullition de l'acide sulfurique. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut d'abord opérer en milieu anhydre, en pesant directement le nitrile dans la fiole de Kjeldhal, puis après avoir ajouté SO^4H^2, chauffer le mélange très doucement pendant deux heures environ ; SO^4H^2 hydrolyse le nitrile et décompose peu à peu l'acide formé. La destruction est alors lente et progressive, sans mousse et sans irrégularités. On termine par une à deux heures d'ébullition vive.

Voici les résultats de deux expériences conduites de cette manière :

Analyse. I. Subst., $0^{gr},2810$; NH^3, N/10, $39^{cc},30$; N trouvé pour $0^{gr},2810$, $0^{gr},05502$. N 0/0. — Trouvé : 19,58. — Calculé : 19,71. — II. Subst., $0^{gr},2171$; NH^3, N/10, $30^{cc},25$; N trouvé pour $0^{gr},2171$, $0^{gr},04235$. N 0/0. — Trouvé : 19,50. — Calculé : 19,71.

L'oxynitrile ainsi obtenu ne réagit pas avec NO^3Ag.

Nous avons alors fait réagir NH^3 sur ce nitrile en solution aqueuse N/10, à $20° \pm 0°,05$, au thermostat à l'obscurité.

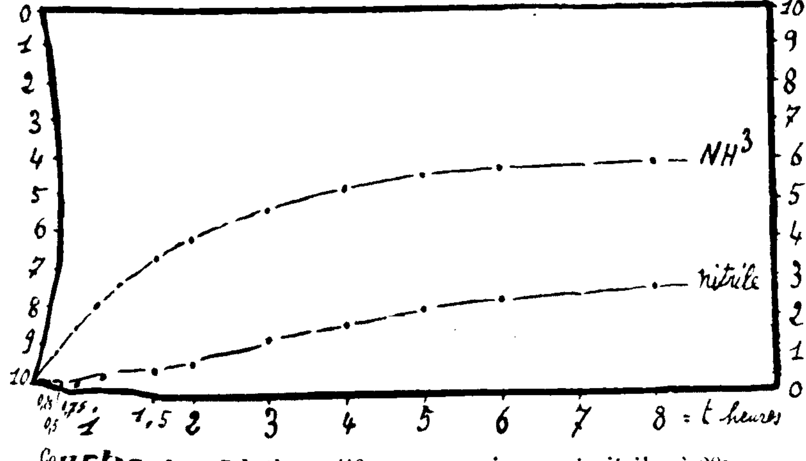
Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV et les courbes n° 6 et n° 6 *bis*.

TABLEAU IV.

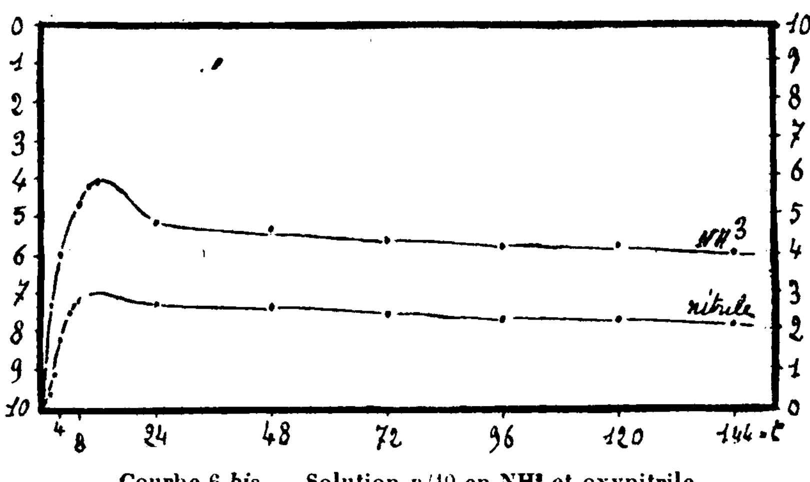
Solution $n/10$ en $CH^3\text{-}CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases}$ et NH^3, à 20°.

cc. d'HCl $n/10$ versés avec	Temps t en heures								
	0.25	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	5
Indicateur : Rouge de phénol......	9,10	8,40	7,75	7,30	6,50	5,95	5,25	4,70	4,40
Indicateur : Héliantine............	10	9,95	9,85	9,65	9,35	9,20	8,50	8,15	7,80
	6	8	24	48	72	96	120	144	168
Indicateur : Rouge de phénol......	4,20	4,10	5,15	5,30	5,65	5,85	5,80	6,00	6,15
Indicateur : Hélianthine...........	7,50	7,15	7,25	7,40	7,60	7,75	7,70	7,80	8,10

Dans les huit premières heures (graphique n° 6), la forme de la courbe est régulière, et peut être rapprochée de celle de la courbe n° 3, obtenue à une concentration initiale et à une température identique. De même pour les courbes 6 *bis* et 3 *bis*. L'aspect caractéristique des réactions consécutives se retrouve ici, avec la forme « en cloche ». Les indications relatives aux graphiques 6 et 6 *bis*



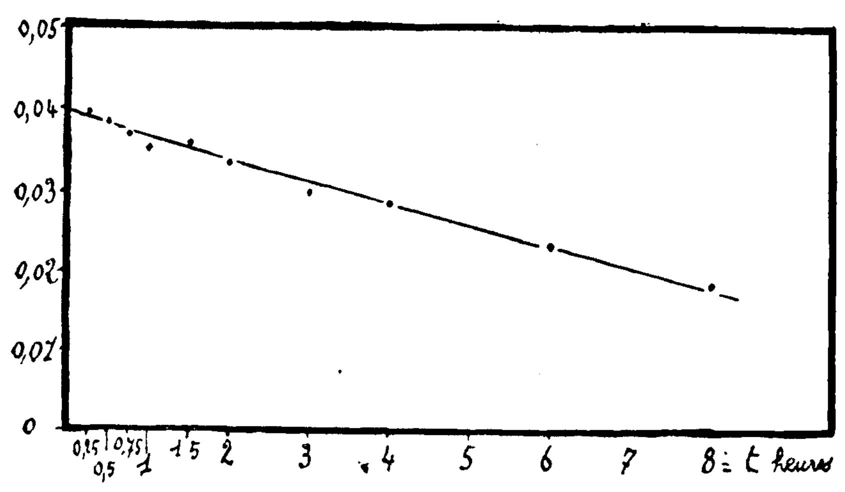
Courbe 6. — Solution $n/10$ en ammoniaque et nitrile, à 20°.



Courbe 6 *bis*. — Solution $n/10$ en NH^3 et oxynitrile

sont les mêmes que celles des graphiques 3 et 3 *bis*. Sauf pour la première heure *les chiffres du tableau IV sont identiques à ceux de la colonne III du tableau I*; aux erreurs d'expérience près. Il ne semble pas que l'on puisse douter de l'identité des deux réactions.

Si le nitrile lactique est bien le produit intermédiaire principal dans la réaction étudiée ici, nous devons retrouver pour la disparition de l'ammoniaque la même variation de la constante de vitesse pour les courbes 6 et 3, K étant donné par la formule des réactions bimoléculaires irréversibles. C'est ce que l'expérience vérifie. Ainsi que le montre la courbe n° 7, non seulement la variation de la



Courbe 7. — Variation de $K = \frac{1}{t}\,\frac{x}{a(a-x)}$ pour la courbe 6, en fonction du temps.

constante K est identique dans les deux réactions (graphiques 4 et 7), mais, *sauf pour la première heure*, les valeurs absolues sont aussi très voisines. Si nous remplaçons dans l'équation de la loi d'action de masse : $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$, K par sa valeur tirée de la courbe n° 4 on par celle tirée de la courbe n° 7, *nous obtiendrons la même équation*. On ne peut mieux prouver l'identité des deux réactions.

III. *Étude du facteur de perturbation.*

Quelle est la réaction parasite qui vient se greffer sur la réaction principale et modifier les constantes de vitesses, aussi bien pour la disparition de l'ammoniaque que pour la combinaison entre l'ammoniaque et l'oxynitrile ?

Nous nous trouvons ici en présence de deux hypothèses. On peut admettre, avec Erlenmeyer, Snyessarew, etc., que l'aminonitrile se décompose à mesure qu'il se forme en donnant l'iminonitrile :

$$(1)\quad CH^3\text{-}CHO + HCN = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

$$(2)\quad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + NH^3 = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

$$(3)\quad 2CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} = NH^3 + \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CN\diagup\end{matrix}CH\text{-}NH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Ou bien, ainsi que le pensent Zelinsky et Stadnikof, l'aminonitrile formé réagit sur l'oxynitrile pour donner l'iminonitrile :

$$(4)\quad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CN\diagup\end{matrix}CH\text{-}NH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

On pouvait espérer résoudre le problène en étudiant séparément les réactions 3 et 4.

Décomposition de l'α-aminopropionitrile. — D'après l'équation 3, il s'agit d'un système bimoléculaire, sans doute irréversible dans les conditions d'expérience. A 0°, la décomposition de l'aminonitrile est lente, aussi avons-nous choisi la température de 20°.

Le sulfate d'α-amino-propionitrile fut obtenu pur d'après les indications de M. Delépine.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2580; NH³, N/10, 43cc,30; N pour 0gr,2580, 0gr,06062. N 0/0. — Trouvé : 23,49. — Calculé : 23,52. — II. Subst., 0gr,2603; NH³, N/10, 43[illegible], N pour 0gr,2603, 0gr,06111, N 0/0. — Trouvé : 23,47. — Calculé : 23,52.

Chauffé lentement, il commence à se décomposer à 180°. Par fusion instantanée au bloc Maquenne, il fond avec décomposition à 206-208°. On déplace la base de sou sulfate par la quantité

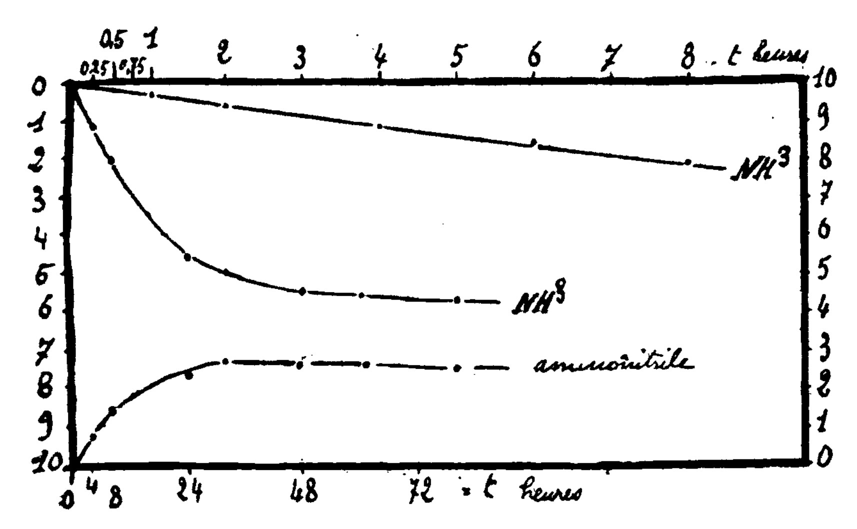
exactement équivalente de soude titrée. L'opération est conduite en solution N/10, à 20°, au thermostat à l'obscurité. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V et la courbe n° 8.

TABLEAU V.

cc. d'HCl n/10 versés avec	Temps t en heures					
	0,25	1	2	4	6	8
I. Indicateur : Rouge de phénol.......	0,1	0,40	0,70	1,15	1,60	2,10
II. Indicateur : Hélianthine...........	9,95	9,40	9,50	9,30	8,90	8,60
III. Valeurs de la const^{e} : $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} = 0.00.$	»	417	377	391	318	332
	24	32	47	60	80	
I. Indicateur : Rouge de phénol.......	4,60	5,00	5,45	5,60	5,70	
II. Indicateur : Hélianthine............	7,70	7,35	7,50	7,40	7,55	
III. Valeurs de la const^{e} : $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} = 0,00.$	355	313	»	212	»	

Les temps en heures sont portés en abscisses, les quantités transformés ou restantes en ordonnées. La courbe supérieure marquée NH^3 sur le graphique, correspond à l'apparition de NH^3 dans la solution, pour les temps portés à la partie supérieure, c'est-à-dire pour les huit premières heures. Les deux autres tracés correspondent aux temps portés à la partie inférieure du graphique, c'est-à-dire à la réaction totale.

Les valeurs des points des deux courbes NH^3 sont données directement par la colonne I du taleau V. La courbe aminonitrile, dont les points sont donnés par la colonne II du tableau, est celle de la disparition de l'aminonitrile. Enfin dans la colonne III sont inscrites les valeurs de la constante calculée par la formule des réactions bimoléculaires irréversibles pour l'apparition de NH^3 (colonne I),



Courbe 8. — Décomposition de l'α-aminopropionitrile en sol. $n/10$ à 20° en fonction du temps.

la moyenne est R = 0,0034, et la loi des masses s'applique au moins pour les trois premiers jours.

Action de l'oxynitrile sur l'aminonitrile. — Le système est encore bimoléculaire. Les résultats sont groupés dans un tableau VI et une courbe n° 9; ils sont obtenus à 20°, à l'obscurité. La réaction essentielle est ici la disparition du nitrile.

TABLEAU VI.

cc. d'HCl $n/10$ versés en présence de	Temps t en heures						
	0,25	0,50	0,75	1	2	3	4
I. Indicateur : Rouge de phénol	0,20	0,25	0,30	0,40	0,40	0,60	0,65
II. Indicateur : Hélianthine	9,70	9,45	9,35	9,15	8,25	7,55	6,75
III. Valeur de la constante : $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = 0{,}00$	»	1163	»	0938	106	108	120

TABLEAU VI (*Suite.*)

cc. d'HCl $n/10$ versés en présence de	Temps t en heures						
	5	6	7	8	24	48	
I. Indicateur : Rouge de phénol.........	0,85	0,90	0,90	0,90	0,70	0,60	
II. Indicateur : Hélianthine..............	6,30	6,00	5,70	5,30	3,20	2,60	
III. Valeur de la constante : $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} = 0,00$	»	111	»	112	088	0595	

Courbe 9. — Réaction de l'aminonitrile sur l'oxynitrile en sol. $n/10$ à 20° en fonction du temps.

Comme on pouvait le prévoir, il se forme un peu d'ammoniaque, mais en quantité très faible et *limitée*. En même temps qu'il se combine à l'oxynitrile, une partie de l'aminonitrile se décompose en donnant de l'ammoniaque. Mais, ainsi qu'il ressort de l'examen de la courbe, la vitesse de la réaction entre l'oxynitrile et l'aminonitrile étant plus considérable que celle de la décomposition de ce dernier corps, il doit apparaître peu d'ammoniaque, et la valeur de K, donnée par la colonne III du tableau VI, est bien constante, sauf après 24 heures. En moyenne, K = 0,0113.

Pour interpréter ces résultats, il est nécessaire de comparer les courbes 8 et 9 aux courbes 3 et 3 *bis*, d'une part, et d'autre part

aux courbes 6 et 6 *bis*. A notre avis, on peut eu conclure que le facteur de perturbation dans tous ces cas n'est pas la combinaison entre l'oxynitrile existant et l'aminonitrile formé, mais la décomposition de ce dernier. Le fait essentiel, c'est que dans la première de ces réactions, il ne se forme presque pas d'ammoniaque, et que c'est précisément l'ammoniaque reparaissant dans le système qui provoque la perturbation. Ce fait, surprenant à première vue à cause de la plus grande vitesse de la réaction du tableau VI, paraît cependant incontestable.

Conclusions.

1° La disparition de l'ammoniaque, dans la réaction entre l'acétaldéhyde et les éléments du cyanure d'ammoniun, n'est pas plus régulière que celle de l'acide cyanhydrique. La forme de la courbe est celle des réactions consécutives : au bout d'un certain temps il réapparaît de l'ammoniaque dans la solution. Si l'on opère à une température convenable (20°) la variation de la constante $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ est linéaire, sauf pour la première heure.

2° Si l'on étudie d'une manière identique les disparitions de HCN et de NH^3 dans la réaction entre l'aldéhydate d'ammoniaque cristallisé et HCN, on peut conclure que celle-ci est entièrement différente de la précédente.

3° Au contraire, l'établissement de la courbe de disparition de l'ammoniaque dans la réaction entre l'oxynitrile et l'ammoniaque et sa comparaison avec les premières confirment l'hypothèse d'après laquelle le terme intermédiaire dans celles-ci est bien l'oxynitrile. Sauf au cours de la première heure, les deux réactions ont la même constante de vitesse, variant identiquement.

4° L'étude comparée de la décomposition de l'α-aminonitrile d'une part, de la combinaison entre l'α-aminonitrile et le nitrile lactique d'autre part, conduit à admettre la décomposition du nitrile comme facteur principal de perturbation dans la disparition de l'ammoniaque, courbes des paragraphes 1 et 3. Deux molécules d'aminonitrile se condensent en une molécule d'iminonitrile, avec perte d'une molécule d'ammoniaque.

La constante de vitesse est $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = 0{,}0034$ pour la décomposition de l'α-aminonitrile, à 20°, en solution N/10 à l'obscurité, et 0,0113 pour la réaction entre l'amino et l'oxynitrile, dans les mêmes conditions.

5° Il se produit constamment dans toutes ces réactions de nouvelles perturbations au bout du second ou du troisième jour.

Paris, 1925. Laboratoire de M. le Professeur Desgrez,
Faculté de Médecine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CLARK, *The determination of Hydrogen ions*, Baltimore, 1922.
(2) LIMPRICHT, *Ann.*, 1856, t. **94**, p. 243.
(3) A. LIPP, *Ann.*, 1880, t. **205**, p. 1-32 et *Ibid.*, 1882, t. **211**, p. 354-365.

(4) G. CIAMICIAN et P. SILBER, *Atti accad. Lincei* [2], 1906, t. **15**, p. 589-601 et *Ibid. Ber.*, 1906, t. **39**, p. 3942-3959.
(5) J. PLÖCHL, *Ber.*, 1880, t. **13**, p. 2118-2120 et *Ibid.*, 1881, t. **14**, p. 1139-1143 et p. 1316.
(6) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, [3], 1898, t. **19**, p. 15 et 1899, t. **21**, p. 58.

N° 28. — Le mécanisme de la synthèse des acides α-aminés par la réaction de Strecker. IIIe mémoire; par **M. C. SANNIÉ.**

(24.11.1925.)

Les résultats expérimentaux exposés dans les mémoires précédents nous permettent d'avoir une vue d'ensemble sur le mécanisme de la réaction entre l'acétaldéhyde, l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. Résumons brièvement les principaux faits acquis :

a) La combinaison de HCN s'effectue suivant le mode bimoléculaire irréversible. L'équation de la vitesse fait apparaître un facteur de perturbation, proportionnel à x et à $\frac{1}{t}$; on a $k = \left(\frac{1}{t}\frac{x}{a-x}\right)\frac{x}{t}$.

b) Le facteur de perturbation se précise dans la courbe de disparition de l'ammoniaque. Il s'agit de deux réactions consécutives, la seconde faisant apparaître de nouveau dans le système un des éléments de la première. De plus, l'examen de la variation de $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$ révèle une double perturbation. L'une agit dans l'heure initiale, pour abaisser rapidement la valeur de K, la seconde abaisse régulièrement cette valeur suivant une fonction du premier degré. Après 48 heures, ces lois ne s'appliquent plus.

c) Les courbes obtenues en faisant agir HCN sur l'aldéhydate d'ammoniaque cristallisé, vraie réaction de Streckel, sont entièrement différentes des précédentes. On peut expliquer ainsi, par l'existence de deux réactions différentes souvent confondues, les contradictions relevées au début de notre Ier mémoire.

d) Si l'on cherche à suivre la combinaison entre CH^3CHO et HCN, c'est-à-dire la formation d'oxynitrile, dans des conditions identiques à celles où nous nous sommes placés auparavant, on est obligé d'admettre que cette réaction, *catalysée par KOH ou NaOH*, est trop lente pour intervenir comme réaction intermédiaire dans la combinaison entre l'alcétaldéhyde, NH^3 et HCN. D'autre part, l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur le nitrile lactique nous oblige à considérer ce dernier corps comme produit intermédiaire. Les valeurs absolues de la constante K, ainsi que sa variation, sont identiques dans les deux cas, sauf pour la première heure. Il semble y avoir contradiction.

e) En étudiant comparativement la décomposition de l'α-aminonitrile et sa combinaison avec l'oxynitrile, on voit que l'ammoniaque reparaissant dans le système ne peut provenir que de la première de ces deux réactions. De plus, les courbes de disparition de NH^3 dans la décomposition de l'aminonitrile et dans les graphiques

3 *bis* (1) s'adaptent parfaitement sur la partie descendante des courbes de la disparition de NH^3.

Nous venons de montrer que l'étude faite sur la combinaison entre l'aldéhyde acétique et HCN, en milieu neutre ou alcalinisé par KOH, nous a toujours donné des résultats négatifs, et que nous étions pourtant obligés de faire de l'oxynitrile un terme intermédiaire. Il y a là une double contradiction. Ou bien, dans ces conditions, la formation d'oxynitrile est trop lente, et cette substance n'est pas un terme intermédiaire, ou bien, s'il y a une combinaison par suite des conditions différentes d'opération, cette combinaison ne peut pas être perturbée, et l'on devrait avoir pour la disparition de HCN une constante de vitesse satisfaisant à la loi d'action de masse. Voici l'hypothèse que nous proposons pour lever cette difficulté.

Il est probable que la formation des oxynitriles, qui est catalysée par les ions OH^-, est conditionnée par la série des réactions suivantes :

$$(1) \qquad R\text{-}CHO + H^2O = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$(2) \qquad R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCN = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Nous admettons que, dans la formation en solution étendue du terme intermédiaire hypothétique $R\text{-}CH{<}^{OH}_{OH}$, *l'ammoniaque est dans le cas étudié un catalyseur bien supérieur à une base forte.* Remarquons que Fischer et tous les auteurs qui ont étudié la réaction de Kiliani recommandent de préférence NH^3 comme catalyseur. Les résultats d'Ultée, obtenus en solutions anhydres, ne contredisent point cette hypothèse.

On aurait ainsi les formules suivantes :

$$(1) \qquad R\text{-}CHO + NH^4OH = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + NH^3$$

Cette formule étant la résultante générale de la catalyse et pouvant être décomposée, pour l'aldéhyde acétique, en :

a) Une catalyse vraie par les ions OH, très lente en solution aqueuse étendue.

b) Une accélération considérable de cette réaction par l'ion NH^4. Celui-ci peut, en redonnant NH^3, céder un atome d'hydrogène qui se fixe sur l'oxygène de R-CHO. *Cette accélération est dès lors fonction de la concentration en* NH^3 :

$$(2) \qquad R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCN = R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

(1) Voir mémoire précédent.

qui est la réaction suivie expérimentalement, mais *dont la vitesse est directement fonction de la vitesse de formation de la forme active* $R\text{-}CH<^{OH}_{OH}$, et qui, par conséquent, sera jusqu'à une certaine concentration *directement proportionnelle à la quantité d'ammoniaque présente au temps t.*

Or, cette quantité d'ammoniaque au temps *t* est formée de deux fractions : d'une part la différence entre la concentration initiale et celle qui reste au temps *t*, d'autre part la quantité d'ammoniaque qui reparaît par suite de la décomposition de l'α-aminonitrile. Si l'hypothèse faite ci-dessus est vraie, on doit avoir, dans le calcul de $K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$, pour la disparition de HCN, une double variation. K doit décroître à mesure que la concentration initiale diminue, puis passer par un minimum, et augmenter lorsque NH^3 est de nouveau formée, vers la fin de la réaction. C'est bien ce que confirme l'expérience.

Il faut encore faire la remarque suivante. Dans la formule $K = \left[\frac{1}{t}\frac{x}{(a-x)}\right]\frac{x}{t}$, K n'est pas proportionnel à la quantité d'ammoniaque, mais à x, quantité d'acide cyanhydrique transformée au temps *t*. Mais, si l'on admet la relation définie plus haut entre la disparition de HCN et la concentration en NH^3, on voit que la difficulté n'est qu'apparente, la concentration en acide cyanhydrique. à l'instant *t*, étant une fonction de la concentration en ammoniaque, K peut être proportionnel à x comme il l'est à NH^3.

Il est une objection très simple que l'on pourrait opposer à tout ce raisonnement. Puisque nous supposons une action spécifique de NH^3 dans la disparition de HCN, il serait beaucoup plus simple d'admettre la formation initiale d'une combinaison entre $CH^3\text{-}CHO$ et NH^3, cette combinaison réagissant ensuite sur HCN pour donner l'aminonitrile. Mais on est alors obligé de supprimer l'oxynitrile comme terme intermédiaire, ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux. Il faut supposer que cette combinaison ammoniacale est décomposée par HCN pour donner l'oxynitrile avec libération d'ammoniaque, celle-ci réagissant ensuite immédiatement sur l'oxynitrile. Ceci est en contradiction avec tous les résultats obtenus dans l'étude de la réaction entre l'aldéhyde ammoniaque et HCN. L'hypothèse ci-dessus fait retomber dans la confusion entre les deux types de réaction, et complique encore le problème. Au contraire, l'explication que nous proposons cadre sans effort avec les divers résultats expérimentaux, et permet de concevoir un mécanisme réactionnel simple.

Il reste à déterminer la raison des perturbations dans la disparition de NH^3, soit au cours de la réaction globale :

$$(1) \qquad CH^3\text{-}CHO + NH^3 + HCN = CH^3\text{-}CH<^{NH^2}_{CN}$$

soit dans la combinaison de NH^3 avec $CH^3\text{-}CH<^{OH}_{CN}$.

La décroissance régulière de K dans ces deux réactions s'explique aisément si l'on admet que le nitrile en se décomposant redonne NH^3. Puisque nous dosons l'ammoniaque *disparue*, s'il en reparaît, la vitesse mesurée diminuera. Il est beaucoup plus difficile d'expliquer pourquoi K baisse brusquement dans la première heure, au cours de la réaction 1. Il est possible que des erreurs expérimentales entrent ici en jeu. Les dosages volumétriques se sont toujours montrés beaucoup plus incertains au début, dans tous les cas que nous avons étudiés, et souvent sont entachés d'une incertitude de 1 à 2 dixièmes de cm^3 d'HCl N/10. Or, une différence de 3 à 4 dixièmes, dans la première heure provoque des variations de K de l'ordre de 50 0/0 de sa valeur. Cette explication est cependant bien fragile, car il serait extraordinaire de trouver ainsi des erreurs systématiques, toujours dans le même sens, et s'annulant au bout d'une heure. On pourrait penser à une perturbation du dosage par HCN libre, mais il est difficile de comprendre comment elle ne se manifeste que pendant la première heure, et comment elle cesse alors qu'un tiers à peine de HCN est transformé. Il n'est pas davantage possible d'admettre un retard dans la formation de l'oxynitrile, puisque lorsque l'on opère avec ce dernier corps en solution pure, aux mêmes concentrations que pour HCN, on obtient au début une constante *plus petite*. L'existence de cette perturbation initiale, que nous n'avons pu expliquer en aucun cas, quel que soit l'hypothèse envisagée pour le mécanisme de la réaction, tient peut-être, malgré les critiques ci-dessus, à des dosages défectueux au début. Il faut convenir que cette explication est loin d'être satisfaisante.

Quoiqu'il en soit, voici la succession des réactions qui nous paraissent le mieux représenter le mécanisme de la combinaison entre l'acétaldéhyde, l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique :

$$(1)\qquad CH^3\text{-}CHO + NH^4OH = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + NH^3$$

$$(2)\qquad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCN = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

$$(3)\qquad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + NH^3 = CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Réaction principale :

$$(4)\qquad 2CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} = NH^3 + \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CN\diagup\end{matrix}CH\text{-}NH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Et réaction accessoire :

$$(5)\qquad CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OH\\ CN\end{matrix} + CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown CN\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CN\diagup\end{matrix}CH\text{-}NH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CN\end{matrix} + H^2O$$

Puis de nouvelles condensations interviennent pour donner des corps comme l'hydrocyanaldine de Strecker. Il est intéressant de signaler que, si l'on conserve les solutions, tant à la lumière qu'à l'obscurité, on voit apparaître, au bout de trois à six jours, une fluorescence très accentuée, bleue-verte, et qui persiste pendant très longtemps. On peut penser à la formation de corps cycliques, et nous nous proposons d'étudier ultérieurement ce phénomène.

(Travail du Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine, Paris.)

N° 29. — Sur la dibromo-2.4-phénylhydrazine, les trois iodophénylhydrazines, et leurs combinaisons aldéhydiques et cétoniques. III; par MM. Emile VOTOČEK, V. ETTEL et Mlle B. KOPPOVA.

(27.11.1925.)

Dans nos travaux antérieurs, nous avons étudié un certain nombre de phénylhydrazines bromées, surtout au point de vue de leur application à la recherche et la séparation des sucres réducteurs. Dans le présent travail, nous y joignons les résultats que nous avons obtenus avec la dibromo-2.4-phénylhydrazine et les trois mono-iodophénylhydrazines isomères.

Disons tout de suite que parmi les nombreuses nouvelles hydrazones préparées au moyen desdites bases hydraziniques, les seules qui nous semblent pratiquement utilisables sont les dibromo-2.4-phénylhydrazones du galactose, de l'arabinose, du xylose et du rhamnose, l'ortho-iodophénylhydrazone du galactose, et la para-iodophéuylhydrazone du rhamnose. La valeur d'une hydrazine en tant que précipitant de sucres dépend en effet non seulement de la facilité avec laquelle se forment les hydrazones et les osazones correspondantes, mais encore des difficultés plus ou moins grandes qu'offre leur obtention à l'état pur. Or, peu d'hydrazines et d'osazones satisfont à ces deux conditions, et des recherches patientes et le plus souvent ingrates sont nécessaires pour trouver quelque nouvel effet de séparation.

Dibromo-2.4-phénylhydrazine.

Pour préparer les hydrazones sucrées, on opérait soit en milieu alcoolique, soit en présence d'acide acétique. Dans le premier cas, on chauffait le sucre dissous dans le minimum d'eau, avec une solution alcoolique saturée à chaud de la base hydrazinique. Les dérivés de l'arabinose et du galactose se séparaient déjà au sein de leur solution chaude, avec les autres sucres, il a fallu chasser le solvant, etc.

2.4-Dibromophénylhydrazone de l'arabinose. — Cristallisé dans l'alcool. P. de F. 161°. Fac. sol. dans l'alcool méthylique, l'acétone, diff. dans l'éther, le benzène.

Analyse. — Trouvé : 39,96 0/0 de Br; 7,39 0/0 de N. — Calculé : 40,17 0/0 et 7,04 0/0.

2.4-Dibromophénylhydrazone du xylose. — Cristallisé dans le

toluène bouillant. P. de F. 127 à 128°. Solubilité comme pour le corps précédent.

Analyse. — Trouvé : 40,08 0/0 de Br; 7,35 0/0 de N. — Calculé : 40,17 0/0 et 7,04 0/0.

2.4-Dibromophénylhydrazone du rhamnose. — Cristallisé dans le toluène bouillant. P. de F. 150°. Fac. sol. dans l'eau chaude, pour le reste comme ci-dessus.

Analyse. — Trouvé : 38,49 0/0 de Br; 7,07 0/0 de N. — Calculé : 38,79 0/0 et 6,80 0/0.

Les hydrazones du glucose, du mannose, du fructose, du maltose et du lactose ne cristallisaient pas.

2.4-Dibromophénylhydrazone du galactose. — Cette hydrazone a été obtenue sous deux formes différentes suivant qu'on opérait en solution acétique ou en solution alcoolique.[1]

I. 2 gr. de galactose, dissous dans le minimum d'eau, ont été additionnés d'une solution de 2gr,9 de base hydrazinique dans 50 cc. d'acide acétique à 30 0/0. Le mélange se prend en une masse cristalline qui, vue au microscope, renferme de longues colonnes. Après essorage et lavage à l'éther, l'hydrazone fond à 178°. C'est la forme A.

II. Une solution de 2 gr. de galactose dans le minimum d'eau a été légèrement chauffée avec 2gr,9 de base hydrazinique en solution alcoolique. L'hydrazone séparée fondait à 190°, après recristallisation dans l'alcool dilué, à 191°. Vue au microscope, elle se compose d'agglomérations de fines aiguilles. C'est la forme B.

L'examen des deux hydrazones a montré que la forme B constitue une hydrazone anhydre $C^{12}H^{16}N^2Br^2O^5$, tandis que la forme à point de fusion plus bas (A) est son monohydrate $C^{12}H^{16}N^2Br^2O^5.H^2O$. Séchée à 100°, elle perd 3,86 0/0 d'eau, la théorie exige une perte de 4,03 0/0. Analyse de l'hydrazone anhydre : trouvé 37.13 0/0 de brome, 6.67 0/0 d'azote, calculé 37.34 0/0, 6.55 0/0. Analyse de l'hydrazone monohydraté : calculé 35.84 0/0 de brome, 6.28 0/0 d'azote, trouvé 36.16 0/0, 6.47 0/0.

Le corps obtenu par dessiccation fondait à 188°, c'est-à-dire à une température très voisine de celle trouvée pour l'hydrazone anhydre pure (190°).

Nous devons à l'obligeance du professeur F. Slavik, de l'Université Charles à Prague, l'examen cristallographique des deux formes de la galactose-2.4-dibromophénylhydrazone. D'après cet examen, la forme A (de P. de F. 178°) appartient optiquement au système rhombique. Pour la forme B (de P. de F. 191°) l'étude conoscopique ne saurait bien décider entre les systèmes tétragonal, rhombique et hexagonal.

La facilité avec laquelle le galactose est précipité par la dibromo-2.4-phénylhydrazine nous a déterminé à faire une série d'essais quantitatifs, visant à la séparation de ce sucre. Tout d'abord, nous avons pu constater que la précipitation en milieu acétique est la seule qui convienne, car en milieu alcoolique il faut opérer à chaud, c'est-à-dire dans des conditions où la base bromée précipite non seulement le galactose, mais encore certains autres sucres. A la

solution aqueuse concentrée de galactose, il faut ajouter l'hydrazine dissoute dans de l'acide acétique dilué. Les deux solutions doivent être mélangées chaudes, sans toutefois continuer de chauffer, pour éviter la formation d'osazone.

Voici une série d'essais dans lesquels nous tâchions d'établir les concentrations en sucre et en hydrazine convenant le mieux pour une précipitation quantitative. On procédait comme suit : à 0gr,1 de galactose dissous à chaud dans quelques gouttes d'eau, on ajoutait une solution chaude de base bromée dans l'acide acétique à 50 0/0. On abandonnait le mélange pendant 3 heures à la température ordinaire. On recueillait l'hydrazone formée sur un filtre Gooch, on la lavait par 30 cc. d'acide acétique à 5 0/0 (non pas par l'eau, afin d'empêcher l'hydrolyse éventuelle de l'acétate de dibromophénylhydrazine), on séchait ensuite 3 heures dans une étuve à 100°. Les résultats obtenus sont donnés dans les trois tableaux suivants, et cela suivant l'ordre croissant de la concentration en galactose : environ 2 0/0 (0gr,1 de sucre pour 5 cc. de liqueur), 4 0/0 (0gr,1 de sucre pour 2cc,5 de liqueur), 6 0/0 (0gr, 1 de sucre pour 1cc,6 de liqueur).

Essai n°		Poids de galactose en gr.	Poids d'hydrazine en gr.	Rapport moléculaire sucre / hydrazine	Rendement d'hydrazone en gr.	Rendement d'hydrazone en 0/0 de la théorie	P. de F. du produit pesé	P. de F. du produit cristallisé dans l'alcool à 50 0/0
Solution à 2 0/0	1	0,1	0,144	1 : 1	0,1446	60,8	176°	191°
	2	0,1	0,216	1 : 1 1/2	0,2127	89,4	»	190°
	3	0,1	0,288	1 : 2	0,2203	92,7	»	»
	4	0,1	0,360	1 : 2 1/2	0,2330	98,0	»	»
Solution à 4 0/0	5	0,1	0,144	1 : 1	0,1815	76,4	»	»
	6	0,1	0,216	1 : 1 1/2	0,2292	96,4	»	»
	7	0,1	0,288	1 : 2	0,2348	98,8	»	»
	8	0,1	0,360	1 : 2 1/2	0,2297	96,7	175°	»
Solution à 6 0/0	9	0,1	0,144	1 : 1	0,194	81,6	»	»
	10	0,1	0,216	1 : 1 1/2	0,237	99,7	»	»
	11	0,1	0,288	1 : 2	0,230	96,8	»	»

Les chiffres ci-dessus font voir que la séparation du galactose par la dibromo-2.4-phénylhydrazine est presque quantitative, quand la liqueur réactionnelle renferme au moins 2 0/0 de sucre et que le réactif hydrazinique est en excès.

Une autre série de chiffres résume les résultats que nous a fournis la précipitation du galactose en présence d'autres sucres. Le mélange sucré dissous dans le minimum d'eau chaude (5 gouttes

environ) a été additionné de 5 cc. d'une solution chaude d'hydrazine dans 5 cc. d'acide acétique à 5 0/0, etc.

Essai n°	0gr,1 de	0gr,1 de	hydrazine en gr.	Rapport moléculaire sucre / hydrazine	Concentration du sucre en 0/0	Rendement		P. de F. du produit cristallisé dans l'alcool à 50 0/0
						en gr.	en 0/0 de la théorie	
1 ..	galactose	arabinose	0,288	1 : 1	4	0,350	147	180°
2 ..	»	xylose	»	»	»	0,224	94,3	190°
3 ..	»	rhamnose	»	»	»	0,226	95,1	»
4 ..	»	glucose	»	»	»	0,229	96,2	»
5 ..	»	fructose	»	»	»	0,235	98,9	»
6 ..	»	maltose	»	»	»	0,228	95,9	»
7 ..	»	lactose	»	»	»	0,227	95,5	»
8 ..	»	xylose	0,432	1 : 1,5	»	0,232	97,6	»
9 ..	»	rhamnose	»	»	»	0,230	96,8	»
10 ..	»	glucose	»	»	»	0,234	98,5	»
11 ..	»	fructose	»	»	»	0,242	101,8	»

Le tableau montre que, au moyen de la dibromo-2.4-phénylhydrazine, le galactose se laisse séparer assez quantitativement du xylose, du rhamnose, du glucose, du fructose, du maltose et du lactose. Il n'en est pas ainsi pour l'arabinose, qui, dans les conditions indiquées plus haut, est entraîné sous forme de son hydrazone. La dibromo-2.4-phénylhydrazine ne convient donc pas aux mélanges galactose-arabinose.

Ortho-iodophénylhydrazine.

Cette base ne se trouve pas décrite dans la littérature. Pour la préparer, nous sommes partis de l'ortho-nitraniline que nous avons transformée successivement en ortho-iodonitrobenzène et ortho-iodoaniline. Cette dernière a été diazotée, puis réduite par Sn + HCl suivant le procédé classique. La base iodée ne se diazotait facilement que lorsqu'on employait son chlorhydrate à l'état finement divisé tel qu'il résulte en versant dans HCl refroidi par de la glace une solution chaude de chlorhydrate dans peu d'acide sulfurique. La solution diazoïque a été débarrassée du petit excès de HNO^2 par une trace d'urée, puis coulée en filet dans une solution chlorhydrique de $SnCl^2$. Le sel double hydrazinique a été décomposé par un excès d'alcali, et la base mise en liberté a été épuisée par de l'éther. Après évaporation du solvant, il restait un liquide jaune qui, après un repos prolongé à froid, séparait des aiguilles blanches d'ortho-iodophénylhydrazine. Elles se laissaient aisément purifier par une cristallisation dans l'éther de pétrole qui donnait,

par refroidissement, de brillantes aiguilles blanches, fondant entre 29° et 30°.

Analyse. — Trouvé : 54,31 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.NH^2$: 54,24 0/0.

L'ortho-iodophénylhydrazine n'est guère stable. Déjà à la température ordinaire elle se décompose en peu de temps.

Ses dérivés acétonique et salicylaldéhydique sont huileux.

Dérivé benzaldéhydique : Huile jaune cristallisant au bout d'un certain temps. Recristallisé dans l'alcool dilué, il fond à 66°.

Analyse — Trouvé : 39,18 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=CH.C^6H^5$; 39,41 0/0.

Hydrazone du galactose : Elle se sépare facilement des solutions alcooliques équimoléculaires de base et de sucre. Lavée à l'éther et recristallisée dans l'alcool, elle fond à 196°.

Analyse. — Trouvé : 32,10 0/0 de I et 6,91 0/0 de N. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0 de I et 7,070 de N.

Hydrazone du glucose : On chauffe une solution alcoolique de ses composants pendant plusieurs heures au bain-marie. Le produit ne cristallise qu'après l'écartement du solvant. Lavée à l'éther et recristallisée dans l'eau chaude, cette hydrazone fond à 125°. Elle ne supporte pas bien des cristallisations réitérées dans l'eau. Dans les autres solvants habituels, elle est très soluble.

Analyse. — Trouvé : 32,16 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0.

L'hydrazone du fructose et celle du rhamnose ne cristallisaient pas.

Osazone du glucose : Préparé par le procédé habituel, à l'acétate de phénylhydrazine, elle forme un précipité cristallin jaune. Après lavage à l'acétone, elle présente le P. de F. 169°. Elle se sépare des divers solvants à l'état gélatineux.

Analyse. — Trouvé : 41,43 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^4O^4I^2$: 41,62 0/0.

La même osazone a été obtenue avec le fructose.

Analyse. — Trouvé : 41,79 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^4O^4I^2$: 41,62 0/0.

Le galactose et le rhamnose donnaient des osazones huileuses, difficiles à purifier.

Méta-iodophénylhydrazine.

C'est encore un corps nouveau. Nous l'avons obtenu en réduisant par $SnCl^2$ le dérivé diazoïque de la méta-iodoaniline en suivant la marche indiquée à propos du dérivé ortho (voir ci-dessus). L'aniline iodée nécessaire avait été préparée à partir de la méta-nitraniline par transformation en méta-iodonitrobenzène, etc.

La base hydrazinique formait une huile brunâtre qui ne se laissait pas distiller dans le vide sans décomposition. Pour l'avoir

pure, nous l'avons transformée en sulfate. De ce sel, purifié par des cristallisations dans l'eau, acidulé par H^2SO^4, nous avons remis la base en liberté.

Analyse. — Trouvé : 53,82 0/0 de I et 11,42 0/0 de N. — Calculé pour $C^6H^4INH.NH^2$: 54,24 0/0 de I et 11,97 0/0 de N.

Le dérivé acétonique ne cristallisait pas.

Dérivé benzaldéhydique : Il s'obtient par combinaison directe des composants, et forme (dans l'alcool) des cristaux jaunes à P. de F. 146-147°.

Analyse. — Trouvé : 39,45 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=CH.C^6H^5$: 39,41 0/0.

Dérivé de l'aldéhyde salicylique : Préparation comme pour le précédent. Cristallisé dans l'alcool, il forme des cristaux jaunes fondant à 133°.

Analyse. — Trouvé : 37,50 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=CH.C^6H^4OH$: 37,54 0/0.

Hydrazone du galactose : L'ébullition de ses composants en liqueur alcoolique fournit un sirop qui sépare l'hydrazone par addition d'éther. Cristallisé dans l'eau, le corps fond à 148°.

Analyse. — Trouvé : 32,21 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0.

L'hydrazone du glucose s'obtient de même. Cristallisé dans l'alcool, elle fond entre 162 et 163°.

Analyse. — Trouvé : 32,08 0/0 de I et 7,06 0/0 de N. — Calculé pour $C^6H^4INHN=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0 de I et 7,07 0/0 de N.

Hydrazone du rhamnose : Préparation comme ci-dessus. P. de F. après cristallisation dans l'alcool = 161°.

Analyse. — Trouvé : 33,19 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^4)$: 33,39 0/0.

Le fructose n'a pas donné d'hydrazone cristallisée.

Hydrazone du furfurol : Elle se sépare à l'état huileux après mélange de ses composants, mais cristallise au bout d'un certain temps. P. de F. (après cristallisation dans l'alcool) = 74°.

Analyse. — Trouvé : 40,90 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INHN=(C^5H^4O)$: 40,68 0/0.

Osazone du glucose : Préparé par le procédé habituel et lavé à l'acétone, elle forme des cristaux jaunes fusibles entre 198° et 199°. Sa recristallisation dans les solvants usuels ne réussit pas, elle sépare l'osazone à l'état gélatineux.

Analyse. — Trouvé : 41,72 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4N^4I^2$: 41,62 0/0.

La même osazone a été obtenue avec le fructose. P. de F. 198-200°.

Analyse. — Trouvé : 41,48 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4N^4I^2$: 41,62 0/0.

Le galactose a fourni une osazone huileuse, cristallisant mal par suite de sa grande solubilité dans les divers solvants. P. de F. 168°.

Analyse. — Trouvé : 41,47 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4N^4I^2$: 41,62 0/0.

L'osazone du rhamnose se sépare à l'état cristallin. Lavée à l'acétone et cristallisée dans l'alcool, elle était en aiguilles jaunes fondant à 142°.

Analyse. — Trouvé : 42,59 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^4O^3I^2$: 42,73 0/0.

Para-iodophénylhydrazine.

Cette base a déjà été préparée par Neufeld, mais cet auteur décrit peu de ses hydrazones. De la série des sucres, il n'en mentionne aucune.

Dérivé benzaldéhydique : Préparé par mélange des composants et cristallisé dans l'alcool, il fond à 118°. Il est fort soluble dans l'éther.

Analyse. — Trouvé : 39,18 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=CH.C^6H^5$: 39,41 0/0.

Le dérivé de l'aldéhyde salicylique s'obtient de même. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 181°.

Analyse. — Trouvé : 37,35 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=CH.C^6H^4OH$: 37,54 0/0.

Hydrazone du glucose : Préparée en liqueur alcoolique, lavée à l'éther et recristallisée dans l'alcool elle fond à 169°.

Analyse. — Trouvé : 32,17 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0.

Le dérivé correspondant du fructose est huileux.

Hydrazone du galactose : Préparation et purification comme pour le dérivé du glucose. P. de F. 179°.

Analyse. — Trouvé : 31,95 0/0 de I. — Calculé pour $C^6H^4INHN=(C^6H^{12}O^5)$: 32,05 0/0.

Hydrazone du rhamnose : Cristallise facilement déjà au cours de sa préparation. Le P. de F. du produit recristallisé dans l'alcool, est situé à 167°.

Analyse. — Trouvé : 33,53 0/0 de I. — Calculé pour : $C^6H^4INH.N=(C^6H^{12}O^4)$: 33,39 0/0.

Le dérivé acétonique a déjà été décrit par Neufeld. Nous avons constaté que si l'on emploie comme précipitant une solution de base hydrazinique dans un acide acétique à 30 0/0, l'hydrazone se sépare même des solutions d'acétone très diluées.

Elle se décompose déjà lors d'un chauffage modéré.

L'osazone du galactose se sépare sous forme d'une huile qui se prend en une masse cristalline par refroidissement. Le produit se dissout facilement dans l'éther et l'acétone. Cristallisé au moyen de l'alcool dilué, il fond de 154 à 156°.

Analyse. — Trouvé : 41,35 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^4O^4I^2$: 41,62 0/0.

L'osazone du glucose et *du fructose* se sépare à l'état gélatineux, rebelle à la cristallisation.

L'*osazone du rhamnose* a été obtenu en cristaux jaunes, fusibles (après recristallisation dans l'alcool) à 190°.

Analyse. — Trouvé : 42,85 0/0 de I. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^{4}O^{3}I^{2}$: 42,73 0/0.

On voit par ce qui précède que, dans la série des sucres, les seules hydrazones iodées utilisables sont l'ortho-iodophénylhydrazone du galactose et la para-iodophénylhydrazone du rhamnose, grâce à leur peu de solubilité. Cette dernière n'est toutefois pas suffisante pour permettre une précipitation quantitative en vue d'un dosage des sucres nommés. Les osazones dérivés des phénylhydrazines iodées n'ont pas de valeur analytique, elles cristallisent difficilement, ayant une tendance marquée à gélatiniser.

Laboratoire de Chimie organique à l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

N° 30. — Amino-éthers du groupe des éphédrines. Oxydes d'alcoyl-α-phénylpropylamine; par Walter DULIÈRE.

(28.11.1925.)

Nous avons décrit dans un travail précédent (1), paru dans cette même revue, la préparation des oxydes d'alcoylpropyle-α-phényl-γ-chlorés :

$$O\begin{cases} C^{n}H^{2n+1} \\ CH(C^{6}H^{5})\text{-}CH^{2}\text{-}CH^{2}Cl \end{cases}$$

Cette préparation avait été entreprise en vue d'étudier la fixation sur ces corps de différentes amines et d'obtenir ainsi certains amino-éthers, voisins des éphédrines synthétiques de Fourneau (2), dont l'action physiologique nous paraissait devoir être intéressante.

L'action des amines sur les halohydrines ou leurs dérivés est très différente suivant les cas. Avec les amines primaires ou secondaires agissant sur les halohydrines α, la substitution se fait facilement mais en passant, comme Tiffeneau et Fourneau (3) l'ont montré à différentes reprises, par le stade d'oxyde d'éthylène. La constitution des amino-alcools ainsi obtenus ne dépend pas de la position de l'halogène mais de la façon dont s'ouvre la chaîne oxydique. Avec les amines tertiaires ces mêmes auteurs (4) ont observé une fixation directe de l'amine mais sur une partie seulement de l'halohydrine, tandis que l'autre partie perd une molécule d'hydracide et se transforme en un alcool vinylique qui s'isomérise suivant les cas en aldéhyde ou cétone correspondant.

La réaction des amines devient beaucoup plus difficile si l'on

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 33, p. 1647 et t. 35, p. 584.
(2) FOURNEAU, Ephédrines synthétiques, *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 25, p. 593.
(3) TIFFENEAU et FOURNEAU, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 13, p. 971 ; t. 15, p. 19.
(4) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 15, p. 275.

éthérifie la fonction alcoolique, et les résultats sont alors très irréguliers.

Citons ici encore les travaux de Fourneau (1) : le remplacement pur et simple de l'halogène par l'amine est rare : le plus souvent la fixation ne s'observe pas ; dans d'autres cas la base commence par arracher le radical acide dont elle forme une amide, ramenant ainsi son action à celle qu'on observe sur les halohydrines. La nature des composés avec lesquels la réaction se fait, exerce sur elle une influence qui l'oriente tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Les dérivés oxydes-γ-chlorés dont nous sommes parti, ne sont en réalité que des halohydrines-1.3, dans lesquelles la fonction -OH a été remplacée par la fonction -OR. Cette substitution rend impossible la formation d'une chaîne fermée oxyde de propylène γ par arrachement de HCl. Nous pouvions donc, en ce qui les concerne, prévoir que la réaction serait nulle ou qu'elle se traduirait par une fixation de la base aboutissant à la formation du chlorhydrate correspondant, la réaction se faisant molécule à molécule et l'amine se fixant à la place occupée par l'halogène :

$$\begin{array}{l} RCOCH^3 \\ \quad | \\ \;CH^2 \\ \quad | \\ H^2C\text{-}Cl \end{array} + HN(C^2H^5)^2 = \begin{array}{l} R\text{-}COCH^3 \\ \quad | \\ \;CH^2 \\ \quad | \\ H^2C\text{-}N(C^2H^5)^2\text{-}HCl \end{array}$$

La réaction ne s'est pas passée entièrement de la façon prévue. Les bases que nous avons utilisées sont les amines secondaires, diméthylamine, diéthylamine et dipropylamine.

Déjà à froid ces amines agissant comme telles sur nos éthers γ-chlorés, sans l'aide de dissolvant, font rapidement apparaître des paillettes brillantes dont la masse va en augmentant avec le temps mais s'accroît surtout si l'on chauffe les produits en réaction en tubes scellés à des températures voisines de 100°. Ces cristaux, qu'on peut essorer facilement et obtenir très purs en les lavant à l'éther dans lequel ils sont insolubles, sont constitués uniquement par le chlorhydrate de l'amine employée. La quantité qu'on en recueille est variable suivant la température et le temps de chauffe, sans jamais excéder la moitié de l'amine qu'on fait réagir.

Le liquide restant après élimination des cristaux, soumis sans autre traitement à la distillation sous pression réduite, laisse passer d'abord l'éther chloré qui n'a pas réagi (une demi-molécule environ si on a pris une molécule de chaque corps), et ensuite à des températures plus élevées qui en permettent la distillation facile, une huile basique azotée, non chlorée, qui n'est autre que la base libre formée par la substitution de l'amine au chlore de l'éther halogéné. Si l'on fait réagir une quantité d'amine double de celle de l'éther et qu'on chauffe le mélange pendant quelques heures à une température voisine de 125°, la réaction est généralement complète en ce sens que l'éther chloré disparaît, remplacé par une molécule de base libre distillable et une molécule de chlorhydrate

(1) FOURNEAU et Mme RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 550.

d'amine cristallisé. On peut dans le cas de la diéthylamine représenter la réaction par l'équation suivante :

$$C^6H^5\text{-}HC(OR)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl + 2HN(C^2H^5)^2$$
$$= C^6H^5\text{-}HC(OR)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^2H^5)^2 + N(C^2H^5)^2\text{-}HCl$$

Deux interprétations sont ici possibles : ou bien une première molécule d'amine se fixe sur le composé halogéné pour donner un chlorhydrate que décompose aussitôt la seconde molécule, ou bien il se produit d'abord un arrachement d'acide chlorhydrique avec formation d'un composé éthylénique, comme dans certaines halohydrines observées par Tiffeneau et Fourneau, lequel fixe ensuite une nouvelle molécule d'amine :

(I)

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2C\text{-}Cl \end{array} \xrightarrow{NH(C^2H^5)^2} \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2C\text{-}N(C^2H^5)^2ClH \end{array}$$

$$\xrightarrow{NH(C^2H^5)^2} \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2C\text{-}N(C^2H^5)^2 \end{array}$$

(II)

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2C\text{-}Cl \end{array} \xrightarrow{NH(C^2H^5)^2} \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ HC \\ \| \\ H^2C \end{array}$$

$$\xrightarrow{NH(C^2H^5)^2} \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}HC\text{-}OR \\ | \\ H^2C\ \alpha \\ | \quad \rangle N(C^2H^5)^2 \\ H^2C\ \beta \end{array}$$

Il importe de déterminer le mécanisme de la réaction dont peut dépendre la constitution de l'amino-éther obtenu ; car si dans la première hypothèse l'amine prend logiquement dans la molécule la place qu'occupait l'halogène, dans la seconde la fixation peut se faire en deux points différents α ou β.

Houben et Führer (1) ont obtenu des produits homologues aux nôtres en faisant réagir les amines sur l'oxyde de méthyléthyle-α-phényl-β-chloré :

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2Cl \end{cases} \xrightarrow{HN(C^2H^5)^2} O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^2 \end{cases}$$

Se basant sur le fait que leurs éthers monochlorés longtemps chauffés

(1) Houben et Führer, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4990 et t. 47, p. 75.

en présence d'une lessive alcoolique de soude se transforment en dérivés non saturés par perte d'une molécule d'hydracide, ils admettent une action analogue de la part des amines dont la fixation se ferait ainsi par l'intermédiaire d'un composé éthylénique.

Il ne nous paraît pas douteux cependant, en ce qui concerne nos composés, que ce mécanisme doive être rejeté et que l'autre interprétation soit la seule acceptable.

L'action d'une amine secondaire sur le chlorhydrate de nos amino-éthers les décompose et met en liberté la base correspondante. Cette décomposition que nous avons observée même à froid, doit donc se produire au cours de la réaction de fixation et suffit à en expliquer les résultats. D'autre part, la recherche d'un composé éthylénique parmi les produits de la réaction a toujours été négative. Cet argument perdrait sa valeur si les deux réactions, l'arrachement de HCl et la fixation de l'amine devaient avoir une vitesse égale. Sa formation nous paraît d'ailleurs problématique, étant donnée la grande stabilité de nos composés démontrée par ce fait qu'un de nos éthers chlorés, l'oxyde d'éthyl-propyl-α-phényl-γ-chloré distille sur KOH en poudre sans perdre son chlore. En admettant d'ailleurs l'arrachement d'une molécule d'hydracide, la fixation de l'amine sur la soudure éthylénique resterait à prouver. Vainement nous avons cherché à la réaliser en chauffant en tubes scellés un mélange d'amine et d'un homologue de nos dérivés, l'oxyde de méthylallyle :

$$CH^2(OCH^3)\text{-}CH{=}CH^2$$

Ainsi donc, dans la réaction à chaud des diaicoylamines sur nos éthers γ chlorés, on peut admettre que l'amine se fixe en donnant un chlorhydrate que décompose une seconde molécule d'amine. Par ce fait il est nécessaire de faire réagir deux molécules d'amine sur une molécule d'éther. Les rendements dans ces conditions sont toujours très bons.

Les bases libres qu'on obtient par distillation des produits de la réaction après l'élimination des cristaux de chlorhydrate d'amine forment des huiles légèrement colorées, à odeur forte, insolubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Elles absorbent le gaz chlorhydrique et se transforment rapidement, si l'on prend soin de les remuer pendant le passage du courant gazeux, en une masse pâteuse entièrement soluble dans l'eau. Elles se neutralisent par contre difficilement au contact des solutions aqueuses d'acide dilué dans lesquelles elles flottent à l'état de fines gouttelettes à réaction alcaline. L'addition d'une quantité suffisante d'alcool pour rendre le milieu homogène amène la neutralisation immédiate. Le mesurage du volume d'acide titré employé à la réaction permet ainsi une première analyse du composé.

Tous les chlorhydrates sont solubles dans l'eau et l'alcool mais insolubles dans l'éther. Ils n'ont pas la même tendance à cristalliser. Certains précipitent de leurs solutions alcooliques par addition d'éther sous forme de cristaux volumineux. D'autres ne prennent l'état microcristallin qu'après un long séjour sous l'exsiccateur. D'autres enfin gardent continuellement l'aspect sirupeux.

Les produits de fixation de la diméthylamine se sont montrés nettement les plus cristallisables. Ceux obtenus après fixation de la diéthylamine ont une tendance à la cristallisation qui augmente avec le poids de la molécule.

La méthode de Zeisel pour la recherche quantitative des groupements $-OCH^3$ et $-OC^2H^5$ appliquée à nos corps a donné de bons résultats.

Nous nous sommes limités dans la préparation de ces bases. Le véritable objet de notre étude étant les relations entre la constitution chimique et les propriétés physiologiques, c'est lui qui nous a guidé dans la préparation de ces corps. Nous avons été amené ainsi à préparer une série de composés différenciés ou par leur groupement amine ou par leur groupement oxyde.

Le tableau suivant indique la nature de ces composés, et par des chiffres entre parenthèses l'ordre qui a été suivi dans leur description :

$-CH(C^6H^5)-CH^2-CH^2-$	$NH(CH^3)^2$	$NH(C^2H^5)^2$	$NH(C^3H^7)^2$
$-OCH^3$	(1)	(2)	(3)
$-OCH^2-CH^3$	—	(4)	—
$-OCH^2-CH^2-CH^3$	—	(5)	—
$-OCH^2-CH(CH^3)^2$	—	(6)	—
$-OCH^2-CH^2-CH(CH^3)^2$	(7)	—	—

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La méthode de préparation a été identique pour tous les corps décrits dans ce travail. Elle a consisté à mélanger sans solvant l'amine et l'oxyde chloré. Le mélange effectué en tube scellé était chauffé pendant plusieurs jours parfois, à des températures ne dépassant jamais 125°. Après refroidissement les cristaux étaient essorés, lavés avec un peu d'éther; la partie liquide et l'éther de lavage étaient directement soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. Une seule distillation, dans la plupart des cas, a suffi pour obtenir une base très pure.

1° Oxyde de méthylpropyle-α-phényl-γ-diméthylamine.

$$O\begin{cases}CH^3\\CH(C^6H^5)-CH^2-CH^2N(CH^3)^2\end{cases}$$

La simple distillation ne permet pas ici d'obtenir un produit pur. Le corps passe de 120° à 180° sous pression réduite, entraînant toujours avec lui une partie de l'éther chloré qui n'a pas réagi.

C'est pourquoi, nous l'avons, pour le purifier transformé en son chlorhydrate que nous avons lavé à l'éther de manière à le débarrasser des dernières traces d'éther chloré. Le chlorhydrate forme une masse hygroscopique qui cristallise rapidement sous exsiccateur. Le point de fusion, difficile à saisir est compris entre 112° et 115° (bloc Maquenne).

Analyse. — 0gr,1915 de chlorhydrate sec ont donné 0gr,119 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 15.5. — Trouvé : C 1 0/0, 14.8.

2° *Oxyde de méthylpropyle-α-phényl-γ-diéthylamine.*

$$O\begin{cases}CH^3\\CH\text{-}(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^2H^5)^2\end{cases}$$

La base a distillé à température fixe à 170°, sous une pression de 12 mm. de mercure. Sa densité à 20° est de 0,971. Son odeur est forte.

Analyse. — 0gr,1484 de base ont été neutralisés par 6cc,8 de HCl $n/10$. Théoriquement il aurait fallu 6cc,7. 0gr,507 de base ont neutralisé, après kjeldahl, 23 cc. de H^2SO^4 $n/10$. — Calculé : N 0/0, 6.33. — Trouvé : N 0/0, 6.35. 0gr,240 ont donné 0gr,245 de AgI (Zeisel). — Calculé : OCH^3 0/0, 14.0. — Trouvé : 0/0, 13.4.

Le chlorhydrate est sirupeux et hygroscopique.

Analyse. — 0gr,1286 de chlorhydrate sec ont donné 0gr,075 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 13.8. — Trouvé : Cl 0/0, 14.4.

3° *Oxyde de méthylpropyle-α-phényl-γ-dipropylamine.*

$$O\begin{cases}CH^3\\CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^3H^7)^2\end{cases}$$

La base a distillé à 180° sous pression réduite. Sa densité à 20° est de 0,942.

Analyse. — 0gr,189 ont neutralisé 7cc,5 de H^2SO^4 $n/10$ (kjeldahl). — Calculé : N 0/0, 5.62. — Trouvé : N 0/0, 5.55. 0gr,277 ont donné 0gr,251 de AgI (Zeisel). — Calculé : OCH^3 0/0, 12.4. — Trouvé : 0/0, 11.9.

Le chlorhydrate est hygroscopique.

Analyse. — 0gr,1055 ont donné 0gr,051 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 12.43. — Trouvé : Cl 0/0, 12.2.

4° *Oxyde d'éthylpropyle-α-phényl-γ-diéthylamine.*

$$O\begin{cases}CH^2\text{-}CH^3\\CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^2H^5)^2\end{cases}$$

La base a distillé à 155° sous pression réduite. Sa densité à 20 est de 0,921. Son odeur est peu prononcée.

Analyse. — 0gr,309 ont neutralisé, après kjeldahl, 13cc,3 de H^2SO^4 $n/10$. — Calculé : N 0/0, 5.96. — Trouvé : N 0/0, 6.02. 0gr,349 ont été neutralisés par 14cc,8 de HCl $n/10$ contre 14cc,9 calc.

Le chlorhydrate, obtenu à l'état sirupeux, est le moins hygroscopique des dérivés de cette série. Nous avons préparé à partir de ce sel le chloraurate qui cristallise lentement en très longues aiguilles dorées qui fondent à 74° au bloc.

Analyse. — $0^{gr},1824$ ont donné $0^{gr},098$ de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 13.07. — Trouvé : Cl 0/0, 13.0. $0^{gr},2168$ de chlorhydrate ont donné $0^{gr},191$ de AgI (Zeisel). — Calculé : OC^2H^5 0/0, 16,6. — Trouvé : 0/0, 16.9.

Le bromhydrate cristallise rapidement. Il est hygroscopique.

Analyse. — $0^{gr},116$ ont exigé $3^{cc},6$ de $AgNO^3$ $n/10$. — Calculé : Br 0/0, 25.3. — Trouvé : Br 0/0, 24.9.

Si l'on déplace la base en faisant agir sur son chlorhydrate la diéthylamine comme telle, on obtient déjà à froid et presque instantanément une masse de chlorhydrate d'amine cristallisé correspondant approximativement à la quantité théorique (97 pour cent).

Analyse des cristaux. — $0^{gr},058$ ont exigé $5^{cc},3$ de $AgNO^3$ $n/10$. — Calculé pour $N(C^2H^5)^2HCl$: Cl 0/0, 32.4. — Trouvé : Cl 0/0, 32.4.

5° *Oxyde de dipropyle-α-phényl-γ-diéthylamine.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ CH\text{-}(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^2H^5)^2 \end{cases}$$

Il faut pour obtenir ce dérivé chauller plus longtemps que dans les autres cas. Après 20 heures à 100° la quantité d'éther chloré transformée était approximativement de 60 0/0. Le rendement devient meilleur si l'on élève la température aux environs de 125-130°.

Le chlorhydrate, précipité par l'éther de sa solution alcoolique sous la forme de petits cristaux blancs, fond à 94° au bloc.

Analyse. — $0^{gr},271$ de base ont neutralisé après un kjeldahl $11^{cc},3$ de H^2SO^4 $n/10$. — Calculé : N 0/0, 5.62. — Trouvé : 0/0, 5.8. $0^{gr},360$ de chlorhydrate ont exigé $12^{cc},8$ de $AgNO^3$ $n/10$. — Calculé : Cl 0/0, 12.43. — Trouvé : Cl 0/0, 12.62.

6° *Oxyde d'isobutylpropyle-α-phényl-γ-diéthylamine.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(C^2H^5)^2 \end{cases}$$

Liquide faiblement odorant, de densité 0,927 à 20°.

Le chlorhydrate recristallisé au mélange alcool-éther en paillettes blanches fond à 125° au bloc.

Analyse. — $0^{gr},635$ de chlorhydrate ont donné $0^{gr},0305$ de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 11.8. — Trouvé : Cl 0/0, 11.9. $0^{gr}1455$ de base ont neutralisé $5^{cc},4$ de H^2SO^4 (kjeldahl). — Calculé : N 0/0, 5.32. — Trouvé : N 0/0, 5.19.

7° *Oxyde d'isoamylpropyle-α-phényl-γ-diméthylamine.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2N(CH^3)^2 \end{cases}$$

La purification par distillation n'a été obtenue qu'au prix d'une perte considérable de substance à cause du point d'ébullition très élevé même sous pression réduite environ (270°). Le liquide est extrêmement visqueux. Densité à 20°, 1,011.

Analyse. — 0gr,077 de base ont neutralisé après un kjeldahl 3cc,1 de H^2SO^4 0,1 *n.* — Calculé : N 0/0, 5.62. — Trouvé : N 0/0. 5.63.

Le chlorhydrate cristallise en rosaces pyramidales régulières. Il est hygroscopique.

Analyse. — 0gr,0505 de sel sec ont donné 0gr,023 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 11.38. — Trouvé : Cl 0/0, 12.43.

(Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Louvain.
Prof. F. Malengreau, directeur.)

N° 31. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. Mémoire IV : Action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène; ortho-phénylcyclohexanols; bromhydrine du cyclohexane-diol-1.2 ; cyclohexénol-Δ²; par **M. Pierre BEDOS.**

(13.12.1925.)

I. — Action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène.

Nous avons étudié précédemment (1), en collaboration avec M. Godchot, l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène : cette réaction nous a permis d'obtenir, d'une part, l'iodhydrine du cyclohexane-diol-1.2, en opérant la décomposition par l'eau de la combinaison magnésienne après la première phase, et, d'autre part, un ortho-méthylcyclohexanol bien défini, en poursuivant la réaction jusqu'à la deuxième phase. Nous nous sommes demandé si la réaction conserverait la même allure en mettant en œuvre, non plus un iodure de la série grasse, mais un halogénure quelconque de la série aromatique; à cet effet, nous avons fait réagir le bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène. L'exposé de ces recherches fera l'objet du présent mémoire.

9gr,6 de magnésium sont attaqués par 65 gr. de bromobenzène dissous dans 250 cc. d'éther absolu; lorsque la dissolution du métal est terminée, on ajoute par petites portions une solution

(1) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1451.

de 46 gr. d'oxyde de cyclohexène dans 200 cc. environ d'éther; la réaction est assez calme :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad CH \\ H^2C \quad CH \\ CH^2 \end{array} \!\!>O + C^6H^5MgBr \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad CH \\ H^2C \quad CH \\ CH^2 \end{array} \!\!>O<\begin{array}{l} MgBr \\ C^6H^5 \end{array}$$

Lorsque toute la solution d'oxyde de cyclohexène est ajoutée, on protège la combinaison magnésienne de l'humidité atmosphérique à l'aide d'une colonne à chlorure de calcium et on laisse au repos pendant quelques heures.

La combinaison magnésienne, peu soluble dans l'éther, se précipite parfois au fur et à mesure de l'introduction de l'oxyde de cyclohexène, mais le plus souvent après quelques heures de repos.

1° *Décomposition de la combinaison magnésienne au sein de l'éther.*

La décomposition par l'eau de la combinaison magnésienne est très violente : il est prudent, afin d'éviter une évaporation trop brusque de l'éther, d'opérer très lentement, de refroidir le ballon extérieurement, et même d'effectuer la décomposition par la glace, surtout au début. Lorsque la réaction est terminée, on neutralise la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu, on sépare la solution aqueuse que l'on agite avec de l'éther, et on réunit les deux couches éthérées. Cette solution, lavée d'abord à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude, est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient un produit brut que l'on soumet à une série de distillations fractionnées.

119 gr. d'oxyde de cyclohexène ainsi traités par le bromure de phényl-magnésium fournissent environ 150 gr. de produit brut : après trois distillations dans le vide, nous avons pu retirer de ce produit les portions suivantes :

1° $Eb_{9} = 50\text{-}60°$ (8 à 10 gr.). — Cette portion, redistillée à la pression atmosphérique bout à 155-156°; elle est constituée par du bromobenzène n'ayant pas réagi;

2° $Eb_{9} = 85\text{-}90°$ (80 gr.). — Cette portion, la plus importante. est constituée par la bromhydrine du cyclohexane-diol-1.2. bouillant assez bien vers 87-88° sous une pression de 9 mm. de mercure;

3° $Eb_{9} = 120\text{-}145°$ (15 gr.). — Cette portion est vraisemblablement constituée par un mélange de diphényle, d'ortho-phénylcyclohexanol et du carbure issu de cet alcool par élimination d'une molécule d'eau, produits difficiles à séparer sur une faible quantité, à cause de la proximité des points d'ébullition. Cependant, nous avons pu séparer par distillation une fraction de 2 à 3 gr., bouillant vers 138-145° sous une pression de 10 mm. de mercure, dans laquelle nous avons pu identifier de petites quantités d'ortho-phénylcyclohexanol à l'aide de sa phényl-uréthane;

4° Il reste dans le ballon environ 30 gr. d'un liquide visqueux constitué par des produits de polymérisation.

Les composés que nous venons de signaler seront décrits plus loin en détail.

2° Décompcsition de la combinaison magnésienne après transposition moléculaire.

La combinaison magnésienne étant formée, après quelques heures de repos, on distille l'éther au bain-marie. Lorsque presque tout l'étber est distillé, la masse devient très visqueuse; on continue à chauffer vers 100° : au bout d'un temps très variable (parfois jusqu'à une heure), il se produit par endroits de petits boursouflements qui deviennent des centres d'émission de fumées très denses. Il est bon de retirer aussitôt le ballon du bain-marie et de le refroidir extérieurement avec précaution : la réaction semble localisée en certains points et se produit avec un dégagement de chaleur considérable. Lorsque la réaction est calmée, il est souvent nécessaire de continuer le chauffage, afin de l'amorcer en certains points qui ont été particulièrement protégés; on est guidé pour cela par la coloration du produit qui passe du blanc grisâtre au jaune sale et parfois au brun.

Lorsque le ballon est refroidi, on procède à la décomposition de l'organo-magnésien. L'action de l'eau, assez calme dès le début, est bientôt arrêtée : on est obligé d'effectuer la décomposition avec de l'acide chlorhydrique étendu, en présence d'éther, et d'agiter fréquemment de manière à dépouiller le produit à attaquer, d'une part, de la magnésie, d'autre part, des gouttelettes huileuses provenant de la réaction. Cette opération nécessite généralement une à deux heures.

La couche aqueuse est décantée et agitée avec de l'éther. Les solutions éthérées, lavées d'abord à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude, sont séchées sur du sulfate de soude. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient un produit brut que l'on soumet à une série de distillations fractionnées.

Ayant mis en œuvre 138 gr. d'oxyde de cyclohexène, nous avons obtenu environ 200 gr. de produit brut : une première distillation dans le vide permet de séparer 120 gr. d'un mélange distillant sans arrêt bien marqué du thermomètre entre 45 et 170°.

Ce n'est qu'après un grand nombre de rectifications menées très lentement, avec une colonne puissante, que l'on peut arriver à séparer de ce mélange fort complexe les fractions suivantes :

1° *Eb_7 = 50-60°* (10 gr.). — Portion constituée comme dans le cas précédent par du bromobenzène n'ayant pas réagi Eb_{760} = 155-156°;

2° *Eb_7 = 62-68°* (30 gr.). — Cette portion paraît être constituée par du cyclohexénol-Δ_2, Eb_7 = 65°;

3° *Eb_7 = 70-115°* (20 gr.). — Cette portion passe à la distillation sans arrêt du thermomètre : nous n'avons pu en isoler aucun composé défini. Ce produit contient du brome et brunit rapidement à la lumière, signe d'altération; les analyses ne nous ont fourni aucun résultat intéressant, même après plusieurs rectifications;

4° *Eb_7 = 116-135°* (20 gr.). — Cette portion bout très mal; mais par refroidissement elle laisse déposer des cristaux qui, après

absorption de l'huile sur plaque poreuse et cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne sont fusibles vers 69-70°; le point d'ébuliition du produit ainsi purifié est $Eb_{760} = 254°$. Comme le montrent le point d'ébullition et le point de fusion, ainsi que les analyses, ces cristaux sont constitués par du biphényle.

Analyses. — 1° Subst., 0gr,1185; H^2O, 0,0720; CO^2, 0,4078; H 0/0, 6,75; C 0/0, 93,84; 2° subst., 0gr,1280; H^2O, 0,0766; CO^2, 0,4411; H 0/0, 6,64; C 0/0, 93,97. — Théorie pour $C^{12}H^{10}$: H 0/0, 6,49; C 0/0, 93,50.

L'huile qui imprègne ces cristaux est vraisemblablement constituée par un phénylcyclohexène issu de l'ortho-phénylcyclohexanol par déshydratation.

5° *Eb_7 = 135-145°* (30 gr.). — Cette portion, bouillant assez bien, est constituée par de l'ortho-phénylcyclohexanol $Eb_7 = 138$-140°.

Nous voyons donc que la substitution du brome à l'iode et d'un radical benzénique à un radical de la série grasse dans l'halogénure alcoolique n'a rien changé à l'allure générale de la réaction : dans la première phase, on obtient, comme M. Blaise, l'halohydrine, et, dans la deuxième, l'aryl-alcool ortho. Mais, dans le cas présent, on obtient en quantité appréciable des produits de réactions secondaires : le biphényle qu'on obtient souvent dans des réactions de ce genre, et, en plus, le cyclohexénol-Δ_2. Nous allons étudier en détail les propriétés des divers produits que nous venons de mentionner.

II. — Ortho-phénylcyclohexanols.

```
         CH2
   H2C ⁄   \ CH-OH
      |     |
   H2C \   ⁄ CH-C6H5
         CH2
```

J. v. Braun, H. Gruber et G. Kirschbaum (1) ont obtenu, par hydrogénation ménagée de l'ortho-phénylphénol $C^6H^4\lt^{OH\ (1)}_{C^6H^5\ (2)}$ en présence de nickel un mélange d'ortho-phéuylcyclohexanol et d'ortho-cyclohexylcyclohexanol; après transformation en cyclohexanones par oxydation chromique, ils ont pu séparer ces dernières par l'intermédiaire des oximes. La réduction de l'ortho-phénylcyclohexanone par l'alcool absolu et le sodium leur a permis d'obtenir un ortho-phénylcyclohexanol $Eb_{11} = 143$-144°, F. 54-55°, phényl-uréthane F. 138-139°.

L'ortho-phénylcyclohexanol que nous avons obtenu par action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène se présente sous la forme d'un liquide très légèrement jaunâtre; sa densité à 16° est $D^{16}_{16} = 1,035$ et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n^{16}_D = 1,5415$.

R. M. — *Théorie pour $C^{12}H^{16}O$:* 53.47. — *Trouvé :* 53.37.

Analyse. — Subst., 0gr,1105; H^2O, 0,0940; CO^2, 0,3325; H 0/0, 9,45; C 0/0, 82,05. — Théorie pour $C^{12}H^{16}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 81,81.

(1) Braun, Gruber et Kirschbaum, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 3664-3674.

Il semble donc que dans ce cas, comme dans celui de l'ortho-méthylcyclohexanol, l'action du bromure de phényl-magnésium conduit à un ortho-phénylcyclohexanol différent de ceux préparés par d'autres méthodes; en effet, alors que celui de MM. Braun, Gruber et Kirschbaum obtenu par réduction de la cyclohexanone correspondante est solide et fond à 54-55°, le nôtre est liquide, et nous n'avons pas pu l'amener à cristallisation, même en le portant à très basse température.

Lorsque nous poursuivions cette série de recherches, les chimistes allemands n'avaient pas encore fait connaître leurs résultats; afin de pouvoir comparer l'ortho-phénylcyclohexanol que nous venions d'obtenir à un autre préparé par nne voie différente, nous nous étions adressé à l'ortho-phénylcyclohexanone obtenue par M. Le Brazidec (1) par action du nitrate d'argent en solution concentrée sur l'iodhydrine du phénylcyclohexène-Δ_1 :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad C{=}O \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array} \xrightarrow{+\ C^6H^5\text{-}MgBr} \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad C{<}^{OH}_{C^6H^5} \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array}$$

$$\xrightarrow{-\ H^2O} \begin{array}{c} CH \\ H^2C \quad C\text{-}C^6H^5 \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array} \xrightarrow{+\ IOH} \begin{array}{c} CH\text{-}I \\ H^2C \quad C{<}^{OH}_{C^6H^5} \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array}$$

$$\xrightarrow[(+\ NO^3Ag)]{-\ HI} \begin{array}{c} C\text{-}OH \\ H^2C \quad C\text{-}C^6H^5 \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array} + \begin{array}{c} C{=}O \\ H^2C \quad CH\text{-}C^6H^5 \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array}$$

Nous avons préparé d'après sa technique 34 gr. d'un mélange d'ortho-phénylcyclohexanone et de phényl-2-cyclohexénol-Δ_1 difficiles à séparer; nous avons soumis ce mélange à l'action réductrice de l'alcool absolu et du sodium (15 gr.). Le produit de la réaction est constitué par un mélange d'ortho-phénylcyclohexanol et de phényl-2-cyclohexénol-Δ_1 : ce dernier a pu être identifié par son point d'ébullition $Eb_{15} = 172°$ et son point de fusion F. 85-86°, après cristallisation dans la ligroïne. Il semble que la réduction s'est portée uniquement sur la fonction cétone et que la liaison éthylénique du phényl-2-cyclohexénol-Δ_1 a résisté à cet agent d'hydrogénation.

L'ortho-phénylcyclohexanol obtenu par cette méthode bout à 144-146° sous une pression de 12 mm. de mercure et se prend en masse au refroidissement; ce composé étant très soluble dans les solvants habituels, il nous a été impossible de le purifier par cristallisations fractionnées. Après absorption sur une plaque poreuse de l'huile qui imprègne les cristaux, ce corps se présente sous

(1) Le Brazidec, *Bull. Soc. chim.*, 1915, t. 17, p. 104.

forme d'un amas d'écailles formant un feutrage épais fusible vers 54-55°. Cet ortho-phénylcyclohexanol paraît absolument identique à celui de MM. Braun, Gruber et Kirschbaum.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2340$; H^2O, 0,2005: CO^2, 0,7050; H 0/0, 9,51; C 0/0, 82,15. — Théorie pour $C^{12}H^{16}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 81,81.

Espérant montrer d'une façon plus marquée l'existence de deux isomères stéréochimiques, nous avons voulu préparer comme pour les ortho-méthylcyclohexanols des dérivés bien cristallisés et caractéristiques : nous avons pu préparer la phényl-uréthane et l'éther phtalique acide de ces deux composés.

Phényl-uréthane des ortho-phénylcyclohexanols.

1° *Phényl-uréthane de l'alcool issu de l'ortho-phénylcyclohexanone.* — $0^{gr},9$ d'ortho-phénylcyclohexanol sont chauffés avec $0^{gr},6$ d'isocyanate de phényle au bain-marie bouillant pendant une heure; on précipite ensuite la phényl-uréthane par la ligroïne et on élimine l'excès d'isocyanate par lavages avec le même solvant. Après cristallisation dans l'alcool, la phényl-uréthane de cet ortho-phénylcyclohexanol se présente sous la forme de petites aiguilles très nettement fusibles vers 135-136° (Braun, Gruber et Kirschbaum : F. 138-139°).

2° *Phényl-uréthane de l'alcool issu de l'oxyde de cyclohexène.* — En suivant la même technique, nous avons pu préparer une phényl-uréthane qui, après cristallisation dans l'alcool, fond, elle aussi, vers 135-136°.

Analyses. — Subst., $0^{gr},1630$: H^2O; 0,1072; CO^2, 0,4630; subst., $0^{gr},2351$; V, $9^{cm^3},7$ à 16°; H.-f, 718 mm.; subst., $0^{gr},2534$; V, $10^{cc},6$ à 19°; H.-f. 749 mm.; H 0/0, 7,30; C 0/0,, 77,45; N 0/0, 4,80, 4,82. — Théorie pour $C^{19}H^{21}O^2N$: H 0/0, 7,11; C 0/0, 77,28; N 0/0, 4,74.

Phtalate acide des ortho-phénylcyclohexanols.

1° *Phtalate acide de l'alcool issu de l'ortho-phénylcyclohexanone.* — On chauffe vers 140° en tube scellé $0^{gr},9$ d'ortho-phénylcyclohexanol et $0^{gr},9$ d'anhydride phtalique pendant 12 heures. Après refroidissement, on ouvre le tube sans précautions spéciales (la pression intérieure est à peu près égale à la pression atmosphérique); on reprend le produit par l'éther et on filtre l'excès d'anhydride phtalique peu soluble dans ce solvant. On agite la solution éthérée avec une solution étendue de potasse, de manière à séparer le phénylcyclohexanol non éthérifié du sel du phtalate acide; après décantation, on acidule la solution aqueuse, on extrait le phtalate à l'éther et on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre.

La solution éthérée laisse déposer par évaporation des cristaux d'éther phtalique souillé de petites quantités d'acide phtalique. Après une série de cristallisations fractionnées dans un mélange d'alcool et de benzène, puis dans l'alcool absolu, le phtalate acide de cet ortho-phénylcyclohexanol se présente sous la forme de très beaux prismes fondant nettement vers 185-186°.

2° *Phtalate acide de l'alcool issu de l'oxyde de cyclohexène.* — En

suivant la même technique de préparation et de purification, nous avons pu obtenir un phtalate acide fusible également vers 185-186°.

Analyse. — Subst. 0gr,2025; H^2O, 0,1180; CO^2, 0,5483; H 0/0, 6,47; C 0/0, 73,83. — Théorie pour $C^{10}H^{20}O^4$: H 0/0, 6,17; C 0/0, 74,07.

En résumé, l'ortho-phénylcyclohexanol obtenu par nous dans l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène paraît être différent de celui de MM. Braun, Gruber et Kirschbaum, également obtenu par nous en réduisant par l'alcool absolu et le sodium l'ortho-phénylcyclohexanone de M. Le Brazidec. En effet, alors que ce dernier est solide et fusible vers 54-55°, celui que nous avons préparé à partir de l'oxyde de cyclohexène est liquide et n'a pu être amené à cristallisation, malgré toutes les tentatives effectuées dans ce but. Celui-ci, refroidi pendant deux heures à — 23°, à l'aide de chlorure de méthyle, en présence d'une amorce de l'alcool solide, est encore resté liquide; lorsqu'on laisse le produit revenir à la température ambiante, l'amorce se dissout rapidement : il est donc difficile d'admettre que l'état liquide de l'ortho-phénylcyclohexanol issu de l'oxyde de cyclohexène est le simple effet d'une surfusion.

Il semble donc que l'on rencontre ici un cas de stéréoisomérie géométrique semblable à celui que nous avons déjà signalé pour les ortho-méthylcyclohexanols (1). L'ortho-phénylcyclohexanol liquide peut être considéré vraisemblablement comme étant l'isomère *cis*, à cause de son mode d'obtention à partir de l'oxyde de cyclohexène; l'alcool solide (F. 54-55°) serait alors l'isomère *trans*.

Mais, alors que les ortho-méthylcyclohexanols stéréoisomères étaient différenciés nettement par les points de fusion de leurs dérivés (phtalates acides F. 128° et F. 122°; phényl-uréthanes F. 71° et F. 105°), les ortho-phénylcyclohexanols liquide et solide, traités par l'anhydride phtalique et par l'isocyanate de phényle, fournissent un même phtalate acide (F. 185-186°) et une même phényl-uréthane (F. 135-136°); nous avons de plus vérifié qu'un mélange des deux phtalates acides fond encore vers 185-186° et qu'un mélange des deux phényl-uréthanes est encore fusible vers 135-136°. Les deux stéréoisomères auraient-ils un même phtalate acide et une même phényl-uréthane? C'est peu probable, et il est plus vraisemblable que, sous l'action de la chaleur, combinée à celle des réactifs employés, l'une des deux formes se transpose en l'autre plus stable vis-à-vis de ces réactifs.

Il aurait été intéressant, du reste, de rechercher si la saponification du phtalate acide F. 185-186° conduirait à l'ortho-phénylcyclohexanol liquide ou à son isomère solide. Ce travail aurait nécessité la mise en œuvre d'une quantité assez considérable de phtalate, or, l'obtention des ortho-phénylcyclohexanols par l'un ou l'autre des deux modes opératoires signalés est laborieuse, à cause de l'importance des réactions secondaires, et nécessite par suite une grande quantité de matière première elle-même assez rare; aussi, avons-nous dû renoncer pour l'instant à élucider cette question de détail.

(1) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1451.

III. Bromhydrine du cyclohexane-diol-1.2 :

```
          CH²
   H²C ⁄  ⁀ \CH-OH
   H²C \   ⁄ CH-Br
          CH²
```

Comme nous l'avons déjà dit, cette bromhydrine a été obtenue par action du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène, en décomposant la combinaison magnésienne au sein même de l'éther, avant la transposition moléculaire.

Cette bromhydrine est un liquide huileux qui bout vers 87-88° sous une pression de 9 mm., sans décomposition apparente; mais, sous l'influence de la lumière, elle devient rapidement rougeâtre, indice d'une certaine altération qui a pu causer quelques erreurs dans la mesure de ses constantes physiques ; en effet, sa densité à 12° est $D_{12}^{12} = 1,402$, son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{12} = 1,528$, ce qui donne $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{D} = 39,36$, alors que la réfraction moléculaire calculée pour $C^6H^{11}OBr$ est 37,015, en utilisant les modules suivants : C = 2,501, H = 1,051, O = 1,521. Br = 8,927.

Analyse. — Subst., 0gr,215 ; AgBr, 0,221 ; Br 0/0, 43,74. — Théorie pour $C^6H^{11}OBr$: Br 0/0, 44,69.

Phényl-uréthane. — Cette bromhydrine réagit assez lentement sur l'isocyanate de phényle; cependant nous avons pu obtenir sa phényl-uréthane en chauffant pendant deux heures au bain-marie bouillant 3gr,6 de bromhydrine et 2,38 de réactif. Après refroidissement, on traite par la ligroïne; le produit de la réaction, très visqueux et fortement coloré en brun, ne se dissout pas, et ce n'est qu'au bout de deux ou trois jours qu'il se prend en une croûte cristalline très dure. Cet amas de cristaux, broyé, lavé à la ligroïne pour enlever l'excès d'isocyanate de phényle, est ensuite dissous dans l'alcool et décoloré au noir animal ; par évaporation lente, la solution laisse déposer de très beaux cristaux, légèrement colorés en rose, fusibles vers 87-88°. Cette phényl-uréthane est beaucoup plus stable que la bromhydrine elle-même et ne paraît pas subir d'altération, même après un séjour prolongé à la lumière diffuse.

Analyse. — Subst., 0gr,590 ; AgBr, 0,358 ; Br 0/0, 25,82. — Théorie pour $C^{13}H^{16}O^2NBr$: Br 0/0, 26,84.

Action de la potasse. — 10 gr. de bromhydrine dissous dans 50 cc. d'éther sont traités par deux fois la quantité théorique de potasse fondue finement pulvérisée : la masse s'échauffe légèrement. On laisse la réaction se poursuivre pendant 48 heures, en agitant fréquemment, de manière à renouveler les contacts ; ensuite on sépare la potasse par filtration. Après évaporation de l'éther, on obtient 3gr,5 d'oxyde de cyclohexène bouillant vers 131-132°.

IV. Cyclohexénol-Δ_2 :

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^2 & \\
H^2C & & CH\text{-}OH \\
H^2C & & CH \\
 & CH &
\end{array}
$$

Ce corps a été entrevu pour la première fois en 1905, par M. Brunei (1), qui est arrivé à en obtenir péniblement une petite quantité.

Ce chimiste faisait réagir l'acide hypoiodeux sur le cyclohexène dissous dans divers alcools; cette réaction lui permettait d'obtenir les éthers-oxydes de l'iodhydrine du cyclohexane-diol-1.2 : (2)

$$2C^6H^{10} + 2C^2H^5\text{-}OH + 4I + HgO \rightarrow 2(C^2H^5\text{-}O\text{-}C^6H^{10}\text{-}I) + HgI^2 + H^2O$$

La potasse aqueuse ou alcoolique est sans action à froid sur ces éthers-oxydes, il en est de même de la potasse pulvérisée en suspension dans l'éther; mais, à chaud, la potasse alcoolique agit en enlevant une molécule d'acide iodhydrique au dérivé iodé et donne naissance aux éthers-oxydes d'un cyclohexénol (3) :

$$KOH + I\text{-}C^6H^{10}\text{-}OC^2H^5 \rightarrow C^6H^9\text{-}OC^2H^5 + KI + H^2O$$

Les propriétés particulières de ces éthers, liées à celles du noyau tétrahydrobenzénique, ne lui ont pas permis de suivre la méthode ordinaire de passage d'un éther-oxyde à ses composants ; il a dû préparer le dibromure du cyclohexénol par action d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à 0° sur le dérivé dibromé de l'éther éthylique, et traiter ensuite le dibromure obtenu, en solution alcoolique, par la poudre de zinc (4) :

$$Br^2\text{-}C^6H^9\text{-}OC^2H^5 + HI \rightarrow Br^2\text{-}C^6H^9\text{-}OH + C^2H^5I$$
$$Br^2\text{-}C^6H^9\text{-}OH + Zn \rightarrow C^6H^9\text{-}OH + ZnBr^2$$

Les rendements de ces deux réactions sont très mauvais ; ayant mis en œuvre 30 gr. d'éther éthylique, il n'a pu obtenir que 2 gr. de cyclohexénol.

M. Brunei a décrit le cyclohexénol-Δ_2 comme étant un corps liquide bouillant vers 164-166° sous la pression atmosphérique en s'altérant profondément, et donnant une phényl-uréthane fusible à 108° dont il a pu faire l'analyse. (Théorie pour $C^{13}H^{15}O^2N$; N 0/0, 6,45. — Trouvé : N 0/0, 6,85.)

Le produit que nous avons obtenu en quantité notable (nous avons pu disposer de 50 gr. environ de ce composé) est un liquide incolore, d'odeur non désagréable, bouillant en se décomposant partiellement vers 164-166° sous la pression atmosphérique, bouillant très bien à 65° sous une pression de 7 mm. de mercure ; sa densité

(1) Brunel, *Thèse de doctorat*, Paris 1905, p. 77.
(2) Brunel, *Thèse de doctorat*, Paris 1905, p. 23 et 69.
(3) Brunel, *Thèse de doctorat*, Paris 1905, p. 71.
(4) Brunel, *Thèse de doctorat*, Paris 1905, p. 74.

à 26° est $D_{26}^{26} = 1{,}00$; son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{26} = 1{,}499$.

R. M. — *Théorie pour C^6H^9OH*: 28,74. — *Trouvé*: 28,75.

Comme l'avait signalé M. Brunei, ce corps s'oxyde à l'air en donnant des produits gommeux.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1650$; H^2O, 0,1476; CO^2, 0,4421; H 0/0, 9,93; C 0/0, 73,96; subst., $0^{gr},1895$; H^2O, 0,1705; CO^2, 0,5105; H 0/0, 9,99; C 0/0, 73,46. — Théorie pour $C^6H^{10}O$: H 0/0, 10,20; C 0/0, 73,46.

Phényl-uréthane. — 4 gr. d'isocyanate de phényle sont ajoutés à $3^{gr},3$ de cyclohexénol; au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe et se prend en masse; après un repos de quelques heures, on broie les cristaux et on les lave à la ligroïne jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur de l'isocyanate de phényle ; par cristallisation dans l'alcool, on obtient de magnifiques prismes fusibles à 107-108°, qui paraissent être absolument identiques par le point de fusion et par l'analyse au produit obtenu par M. Brunel.

Analyses. — Subst., $0^{gr},1511$; H^2O, 0,1026; CO^2, 0,3980; subst., $0^{gr},1878$; V, $10^{cc},6$ à 17°, H_0-f, 750 mm.; H 0/0, 7,54; C 0/0, 71,82; N 0/0, 6,55. — Théorie pour $C^{13}H^{15}O^2N$: H 0/0, 6,91; C 0/0, 71,88; N 0/0, 6,45.

Origine du cyclohexénol-Δ_2.

Le fait assez surprenant de trouver le cyclohexénol-Δ_2 parmi les produits d'une réaction de ce genre, et surtout en quantité aussi considérable, peut s'expliquer d'après nous de la façon suivante :

Il semble que le cyclohexénol doit être considéré ici comme un produit de destruction de la bromhydrine du cyclohexane-diol-1.2, avec élimination d'une molécule d'acide bromhydrique. Mais il est fort difficile d'expliquer dans quelles conditions et sous l'influence de quel agent cette réaction s'effectue.

Au premier abord, on pourrait être tenté d'admettre qu'au moment de la transposition moléculaire, sous l'influence de la chaleur, la bromhydrine perd une molécule d'hydracide; mais, à cet instant, ce composé n'existe pas, et on ne peut guère admettre sa formation. Il nous semble difficile d'expliquer la formation du cyclohexénol en conservant l'interprétation proposée par M. Grignard pour le mode de condensation des organo-magnésiens avec les oxydes d'éthylène.

Si, au contraire, on adopte pour une certaine portion du produit le mode de scission des organo-magnésiens proposé tout d'abord par M. Blaise (1) dans l'action des organo-magnésiens sur l'oxyde d'éthylène :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH \diagdown \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH \diagup \\ CH^2 \end{array} O + Mg \begin{array}{l} \diagup Br \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH{-}O{-}Mg{-}C^6H^5 \\ H^2C \diagdown \quad \diagup CH{-}Br \\ CH^2 \end{array}$$

on peut, semble-t-il, admettre qu'au moment où la masse fuse, la

(1) BLAISE, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 551.

température s'élevant d'une façon considérable, il se produit un départ d'hydracide sur la combinaison magnésienne elle-même pour donner naissance à un nouveau complexe possédant une liaison éthylénique; celui-ci, traité par l'eau, donnerait alors normalement le cyclohexénol :

```
        CH2                                        CH2
H2C /\ CH-O-Mg-C6H5                       H2C /\ CH-O-Mg-C6H5
H2C \/ CH—— [Br]              →           H2C \// CH
      CH [H]                                     CH

                              CH2
                      H2C /\ CH-OH
              →       H2C \// CH
                              CH
```

Nous avons essayé de faire perdre cette molécule d'acide bromhydrique sur la bromhydrine elle-même : l'action des bases minérales produit bien une élimination d'acide, mais, comme nous l'avons déjà signalé, c'est l'hydrogène de l'oxhydryle qui est atteint et on obtient l'oxyde de cyclohexène.

Nous avons tenté l'action de la pyridine, employée avec succès dans le cas des cétones halogénées ; 15 gr. de bromhydrine ont été chauffés pendant 4 heures avec 20 gr. de pyridine à la température d'ébullition du mélange, avec réfrigérant à reflux; l'excès de pyridine a été distillé à la pression atmosphérique (jusqu'à 130°) ; le résidu, versé dans une grande quantité d'eau, est neutralisé par l'acide chlorhydrique étendu, extrait à l'éther et lavé au bicarbonate de soude. Nous n'avons pas pu isoler la moindre quantité de cyclohexénol parmi les produits de la réaction; d'ailleurs, la majeure partie de la bromhydrine reste inattaquée.

Constitution du cyclohexénol.

L'analyse et la réfraction moléculaire du cyclohexénol, ainsi que l'analyse et le point de fusion de sa phényl-uréthane permettent d'admettre que ce corps est identique au composé décrit sous ce nom par M. Brunel.

Si on considère la bromhydrine du cyclohexane-diol-1.2, et si on lui fait perdre une molécule d'acide bromhydrique (élimination faite du cas où l'hydrogène de l'oxhydryle est mis en jeu avec formation d'oxyde de cyclohexène), on peut théoriquement obtenir le cyclohexénol-Δ_1 (schéma I) ou le cyclohexénol-Δ_2 (schéma II) :

```
        CH2                   CH2                    CH2
H2C /\ CH-OH          H2C /\ C-OH            H2C /\ CH-OH
H2C \/ CH-Br          H2C \I/ ||CH           H2C \II// CH
        CH2                   CH2                    CH
```

M. Brunel a été amené à opter pour la formule (II), car il est un fait d'observation courant qu'un départ d'acide bromhydrique, ou un autre départ de ce genre, se fait généralement avec l'hydrogène de l'atome de carbone voisin le moins substitué. De plus, le schéma (I) correspond à une véritable fonction phénol dans un noyau tétrahydro-aromatique, or nous avons constaté que le cyclohexénol obtenu par nous n'est pas soluble dans les solutions alcalines.

Etant en possession d'une quantité assez notable de ce composé, à peine entrevu par M. Brunel, nous nous sommes proposé de fixer sa formule de constitution à l'aide de preuves expérimentales tirées de ses propriétés chimiques.

Les recherches effectuées par nous dans ce but ont été dirigées dans deux voies : 1° montrer l'existence de la liaison éthylénique; 2° fixer la position de cette double liaison.

En vue de prouver l'existence d'une double liaison, nous avons cherché à hydrogéner le cyclohexénol, afin d'obtenir le cyclohexanol facile à caractériser par sa phényl-uréthane; tous les essais effectués dans ce sens ont été vains.

Essai d'hydrogénation en présence de platine. — Nous avons d'abord essayé la méthode d'hydrogénation au platine, mise au point par M. Vavon (1): le cyclohexénol, dilué dans 4 à 5 fois son poids d'éther, est agité dans une atmosphère d'hydrogène en présence de platine actif. Au début, il se produit une très légère absorption qui est complètement annulée au bout d'une heure; deux essais avec des échantillons différents de cyclohexénol et de platine actif neuf ont été infructueux.

Cet insuccès peut être attribué à la présence de traces de dérivés bromés dans le produit. On sait, en effet, que les catalyseurs sont rapidement fatigués par de petites quantités de produits halogénés, et, d'autre part, nous avons vu que les portions de tête et de queue de la distillation du cyclohexénol sont constitués par des composés bromés difficiles à séparer d'une manière parfaite.

Le nickel réduit étant, lui aussi, très sensible aux halogènes, nous n'avons pas essayé la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens qui aurait nécessité une quantité trop importante de produit, et qui, d'ailleurs, nous a paru peu applicable à l'hydrogénation d'un composé commençant à s'altérer profondément vers 160°.

Essai d'hydrogénation par l'alcool absolu et le sodium. — Nous avons alors essayé l'action de l'alcool absolu et du sodium, employée avec succès dans certains cas : 6 gr. de cyclohexénol en solution dans l'alcool absolu, traités par le double de la quantité théorique de sodium n'ont subi aucune hydrogénation.

Action du brome. — En présence de tels résultats, impossibilité d'hydrogéner cette double liaison par les moyens habituels, nous avons cherché à la saturer par le brome et à préparer un dibromure bien défini. Si à une solution tétrachlorocarbonique de cyclohexénol on ajoute une solution de brome, celle-ci est instantané-

(1) Vavon, *Thèse de doctorat*, Paris, 1913.

ment décolorée, et la quantité de brome absorbée correspond à peu près à la quantité exigée pour la formation d'un dibromure. Mais, si on cherche à isoler le produit de la réaction, par évaporation du solvant, on obtient une huile qui brunit et noircit rapidement à l'air avec dégagement d'acide bromhydrique, de sorte qu'il nous a été impossible d'en retirer un composé défini.

Nous trouvant ainsi obligé d'admettre la présence dans ce composé d'une liaison éthylénique, n'ayant d'autre preuve que l'absorption du brome, nous avons cherché à en fixer la position; mais nos recherches dans cette voie ont été tout aussi infructueuses.

Oxydation chromique. — Nous avons d'abord essayé de passer de cet alcool à la cyclohexénone-Δ_2 déjà connue et nettement caractérisée. L'oxydation par l'anhydride chromique et l'acide sulfurique étendu du cyclohexénol en suspension dans l'eau n'a pas fourni la cyclohexénone attendue; il en est de même si on soumet le même alcool dissous dans l'acide acétique cristallisable à l'action oxydante de l'anhydride chromique en solution acétique.

Oxydation par le permanganate de potasse. — Nous avons alors essayé d'oxyder le cyclohexénol par le permanganate de potasse afin d'obtenir un des cyclohexane-triols-1.2.3 déjà connus et préparés par M. Brunei (1) à partir de l'éthoxycyclohexane-diol, par MM. Sabatier et Mailhe (2), par hydrogénation du pyrogallol sur le nickel (voie sèche), et par MM. Senderens et Aboulenc (3) par hydrogénation du pyrogallol en solution hydro-alcoolique, en présence de nickel et sous pression.

5 gr. de cyclohexénol ont été traités à froid par une solution de permanganate de potasse à 4 0/0 contenant 3gr,22 de réactif; la décoloration de la liqueur demande environ 8 à 10 heures. Après filtration du bioxyde de manganèse, nous avons vérifié qu'une extraction à l'éther ne permet pas la séparation d'une quantité appréciable de produit. La liqueur aqueuse provenant de deux opérations est concentrée d'abord à 40°, puis évaporée à sec dans le vide sulfurique; par lavage du résidu soit avec de l'alcool, soit avec de l'acétone, qui, d'après les auteurs, sont, avec l'eau. les meilleurs solvants des cyclohexane-triols-1.2.3, on ne dissout qu'une très faible quantité de produits; par évaporation du solvant, ceux-ci se présentent sous la forme de grumeaux visqueux, très colorés, qu'il nous a été impossible de purifier.

Après une série de recherches aussi infructueuses, nous avons voulu tenter de faire la synthèse du cyclohexénol par réduction de la cyclohexénone-Δ_2. D'après les travaux des divers auteurs (4 et 5), l'obtention de cette cétone cyclohexénique par les divers processus qu'ils ont indiqués est très pénible; nous avons alors essayé de la préparer par une autre méthode. Dans ce but, nous avons traité l'α-chlorocyclohexanone par la quinoléine; la cétone chlorée, mélangée

(1) Brunel, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 987.
(2) Sabatier et Mailhe, *C. R*, 1908, t. **146**, p. 1193.
(3) Senderens et Aboulenc, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 616.
(4) Koetz et Goetz, *Ann. d. Chem.*, 1907, t. **358**, p. 183.
(5) Koetz et Grethe, *Journ. prakt. Chem.*, 1909, t. **80**, p. 473.

avec le double de sou poids de quinoléine, est soumise à la distillation à la pression atmosphérique. Les rendements en cétone cyclohexénique, dans cette opération, sont encore excessivement faibles : il aurait fallu mettre en œuvre plusieurs centaines de grammes de cétone chlorée pour obtenir quelques grammes du produit cherché ; aussi, avons-nous dû renoncer pour l'instant à un tel travail.

En résumé, l analyse de l'alcool décrit ci-dessus, ses constantes physiques, l'absorption du brome, l'analyse de la phényl-uréthane fusible à 107-108° et son identité avec celle décrite par M. Brunel permettent d'assigner à cet alcool la formule d'un cyclohexénol. La formule du cyclohexénol-Δ_1 faisant apparaître une fonction phénol semble être à rejeter, car le cyclohexénol décrit ici est insoluble dans les solutions alcalines ; nous sommes conduit par suite à admettre, avec M. Brunei, que cet alcool est vraisemblablement le cyclohexénol-Δ_2.

D'ailleurs, les travaux de Mannich (1) sur la tautomérie de la cyclohexanone montrent bien que nous avons plutôt obtenu le cyclohexénol-Δ_2 que le cyclohexénol-Δ_1, car ce dernier est un composé peu stable. En effet, ce chimiste a montré que la cyclohexanone, chauffée en présence d'anhydride acétique et d'acétate de soude, donne naissance à l'éther acétique du cyclohexénol-Δ_1 ; mais si on cherche à isoler cet alcool par saponification de son éther, on n'arrive pas à le saisir, car celui-ci se transpose immédiatement pour donner la cyclohexanone.

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 32. — L'importance des éthers alcoyliques des acides sulfoaromatiques pour l'alcoylation des composés organiques; par W. RODIONOW.

(24.7.1925.)

On doit toujours compter que, pendant l'alcoylation des composés qui contiennent en même temps des groupes OH et $=N.CH^3$ (par exemple en préparant la codéine ou la dionine de la morphine), l'azote trivalent, sous l'influence de la plupart des agents d'alcoylation (les dérivés halogénés des carbures aliphatiques, les sulfates neutres de méthyle et d'éthyle, etc.) devient très facilement pentavalent en additionnant une molécule de l'agent d'alcoylation : le processus se divise en deux phases, selon le schéma suivant :

$$\text{(I)} \qquad HO.R{=}N.CH^3 + Alc.X = Alc.OR{=}N.CH^3 + HX$$

$$\text{(II)} \qquad Alc.OR{=}N.CH^3 + Alc.X = Alc.OR{=}\underset{\underset{X}{|}}{N}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH^3 \\ \diagdown Alc\end{array}$$

(1) MANNICH, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1594.

La dernière substance, indésirable par elle-même, parce qu'elle diminue le rendement du produit principal, est, d'ordinaire, instable envers les alcalis et, pendant le traitement avec ces derniers (opération presque inévitable pour isoler les bases alcoylées) la forme quaternaire se décompose en souillant le produit principal de la réaction.

C'est ainsi que la méthylation de la morphine avec les agents d'alcoylation cités plus haut donne toujours naissance aux dérivés peu aptes à cristalliser, tels que les α- et β-méthylmorphiméthines, qui accompagnent la codéine, dont la purification, en ce cas, est suivie de beaucoup de difficultés et de pertes.

Ainsi l'alcoylation rationnelle des corps ayant la formule typique $R(OH).=N(CH^3)$, doit être réalisée dans des conditions qui ne permettent pas la formation des composés quaternaires, c'est-à-dire qu'on doit employer des agents d'alcoylation qui ne peuvent pas donner des produits d'addition avec l'azote tertiaire de la substance à alcoyler.

De très intéressantes recherches dans cette direction ont été faites par la maison allemande C. H. Boehringer et fils (1) qui a trouvé dans le chlorure de triméthylphénylammonium (le chlorométhylate de diméthylaniline) un excellent agent d'alcoylation. Ce composé, si on l'emploie correctement, ne donne aucune complication, car on obtient comme produits définitifs un peu de morphine (qui ne réagit jamais complètement) de la codéine et de la diméthylaniline. La dernière substance étant une base tertiaire, ne peut s'additionner ni à l'azote tertiaire de la morphine ni à celui de la codéine. La réaction ne se complique pas et peut être expliquée par le schéma suivant :

(I) $$C^6H^5.N(Cl)\equiv(CH^3)^2 + C^2H^5ONa + H^2O$$

Chlorure de triméthylphénylammonium.

$$= C^6H^5\text{-}N(OH)CH^3)^3 + NaCl + C^2H^5OH$$

(II) $$(OH)C^{16}H^{15}O(OH) \cdot N.CH^3 + C^6H^5.N(OH)(CH^3)^3$$

Morphine.

$$= (CH^3O)C^{16}H^{14}O(OH) \; N.CH^3 + C^6H^5.N(CH^3)^2 + H^2O$$

Codéine. Diméthylaniline.

Comme la préparation du chlorure de triméthylphénylammonium est accompagnée de quelques difficultés (on doit travailler avec le gaz dans un autoclave, sous une pression élevée, etc.), il a été très intéressant de trouver une autre combinaison quaternaire, plus facile à préparer.

Nous avons trouvé ce composé dans le méthyl-paratoluènesulfonate de diméthylaniline, qui se forme très facilement, si on chauffe des quantités équimoléculaires de *p*-toluènesulfonate de méthyle et

(1) D. R. P. 247180.

de diméthylaniline :

$$C^6H^5.N(CH^3)^2 + CH^3.C^6H^4.SO^2OCH^3 = C^6H^5.N \begin{matrix} \equiv (CH^3)^3 \\ \diagdown OSO^2.C^6H^4.CH^3 \end{matrix}$$

Le brevet allemand des établissements Höchster Farbwerke (1) mentionne, pour la première fois, ce composé dans une série d'autres amines alcoylées à l'aide du paratoluénesulfonate de méthyle. Comme dans le brevet on ne trouve ni les détails nécessaires à la préparation de ce produit, ni sa description, nous donnons une courte caractéristique de ce corps dans la partie expérimentale. Dans notre laboratoire ce dérivé a été préparé par M. Schaposchnikoff, qui l'a employé avec succès pour la méthylation de la morphine. Le paratoluènesulfonate de méthyle qui est nécessaire pour la préparation du composé quaternaire de la diméthylaniline, est très facile à obtenir. On traite le mélange équimoléculaire de toluènesulfochlorure et d'alcool méthylique avec un petit excès de soude caustique à une température qui ne doit pas surpasser 20-25°. Le procédé de préparation de tels éthers à l'aide du benzènesulfochlorure a été indiqué pour la première fois par M. Hinsberg (2) et plus tard à l'aide du toluènesulfochlorure par M. Hedin (3). Dans leurs investigations, ces auteurs avaient étudié l'action de ces sulfochlorures sur les amines ; Hinsberg a étendu ses études aussi sur les alcools. La première partie de ces recherches, qui a donné un assez bon procédé pour distinguer les amines primaires, secondaires et tertiaires, attira l'attention, mais la seconde partie, moins détaillée et plus petite, dans laquelle Hinsberg donne un procédé excellent de préparation des éthers des acides benzène-sulfonique et phénylacétique, resta non remarquée. Les investigateurs (4) qui ont travaillé plus tard avec les éthers des acides sulfoniques, les préparent d'une manière beaucoup moins satisfaisante.

Pendant la guerre le sulfochlorure de toluène (l'isomère para), comme un produit secondaire et inévitable de la fabrication très augmentée de la saccharine, a acquis une certaine importance. Les efforts de beaucoup de chimistes ont tendu vers l'utilisation de ce dérivé. L'auteur de cet ouvrage, dans ses recherches avec Mlle S. J. Kanewskaja sur l'alcoylation des amines et des phénols à l'aide de paratoluènesulfonate de méthyle et des composés quaternaires, donne une courte description de la préparation de ces éthers dans une édition scientifique russe peu connue (5), en indiquant que les éthers des acides aromatiques se forment facilement, si on ajoute tout simplement la solution de soude caustique (30 0/0) à un mélange équimoléculaire d'alcool (ou de phénol) et de sulfochlo-

(1) D. R. P. 112177.
(2) *D. ch. G.*, t. **23**, p. 2962 et *Annalen*, t. **265**, p. 178.
(3) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3689.
(4) Krafft et Roos, *D. ch. G.*, t. **25**. p. 2259; *ibid.*. t. **26**, p. 2823. — Ullmann et Wenner, *Annalen*, t. **327**, p. 120.
(5) *Comptes scientifiques et techniques de la République*, 1920, p. 111.

rure jusqu'à ce que la réaction devienne alcaline (indicateur — phénolphtaléine).

Dans la série grasse la température ne doit pas dépasser 30°. Les rendements ne laissent rien à désirer. Presque en même temps, ce procédé a été donné par M. Földi (1) et par nombre d'autres auteurs.

Le *p*-toluènesulfonate de méthyle que nous avons employé sert non seulement à la préparation du dérivé quaternaire de la diméthylaniline, mais aussi à l'alcoylation directe des différents phénols et amines. La méthylation de la morphine dans la codéine à l'aide du paratoluènesulfonate s'opère beaucoup mieux qu'avec les dérivés halogénés des carbures de méthyle aliphatiques et le sulfate neutre de méthyle, mais comme elle n'est tout de même pas exempte de produits secondaires, c'est à douter qu'elle puisse être recommandée comme procédé technique de la fabrication de la codéine. L'alcoylation des amines et des phénols plus simples ainsi que des matières colorantes azoïques (aniline, diphénylamine, phénol commun, α- et β-naphtols, écarlate diamine B, chrysophénine G, etc.) est aussi décrite par nous en 1920 et 1921 (2), mais n'a pas beaucoup d'intérêt théorique.

Malgré toute l'élégance du procédé d'alcoylation des composés de formule générale $(OH)R{=}N.CH^3$ à l'aide des alcoyl-toluènesulfonates de diméthylaniline, la question de l'utilisation de la molécule même du toluènesulfochlorure reste ouverte. Cette réaction ne permet que la transformation du toluènesulfochlorure en sel de sodium de l'acide paratoluènesulfonique, suivant le schéma :

$$\text{(I)} \quad CH^3.C^6H^4.SO^2Cl \xrightarrow{CH^3OH} CH^3.C^6H^4.SO^2OCH^3$$

$$\text{(II)} \quad CH^3.C^6H^4.SO^2OCH^3 \xrightarrow{\text{diméthylaniline}} \begin{array}{l} C^6H^5.N{\equiv}(CH^3)^3 \\ \;| \\ O\text{-}SO^2.C^6H^4.CH^3 \end{array}$$

$$\text{(III)} \quad \begin{array}{l} CH^3.C^6H^4.N{\equiv}(CH^3)^3 \\ \;| \\ O\text{-}SO^2.C^6H^4.CH^3 \end{array} + NaOH$$

$$= \underset{\text{(Base quaternaire qui sert à méthyler).}}{C^6H^5.N(OH){\equiv}(CH^3)^3} + CH^3.C^6H^4.SO^2ONa$$

Le paratoluènesulfonate de sodium qui se forme par ce procédé est aussi un produit à rejeter et peut trouver même moins d'application que le toluène-sulfochlorure. De sorte qu'il était désirable de retransformer le sel paratoluènesulfonique en sulfochlorure. La pré-

(1) *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1836.

(2) *Les comptes scientifiques et techniques*, 1920, p. 111 et *Bulletin de l'Institut scientifique-chimique-pharmaceutique* de WSNH, décembre 1921, p. 46.

paration classique des sulfochlorures à l'aide du pentachlorure de phosphore ne nous convenait pas parce qu'il est très cher et est difficile à trouver en Russie, et nous avons cherché et trouvé un autre procédé qui doit être beaucoup moins cher, et qui consiste à traiter le sel de l'acide paratoluènesulfonique par la chlorhydrine sulfurique. En son temps (1) la Badische Anilin und Soda Fabrik a breveté un nouveau procédé de préparation des chlorhydrines et des anhydrides des acides aromatiques en chauffant leurs sels avec les sels de la chlorhydrine sulfurique. Le procédé se base sur la réaction suivante : $RCOOMe + SO^2 <^{Cl}_{OMe} = RCOCl + Me^2SO^4$.

Mme Bouchmarina et M. Hitrik, sur ma proposition, ont étendu cette réaction aux sels des acides sulfoaromatiques et ont obtenu avec un bon rendement, les sulfochlorures de benzène et de toluène. Pendant ces études nous avons constaté que la préparation des sulfochlorures peut s'effectuer sans la préparation, assez désagréable, des sels de la chlorhydrine sulfurique. On peut sommairement représenter la réaction par l'équation suivante :

$$R.SO^2ONa + SO^2.Cl.OH = RSO^2Cl + SO^2(OH)(ONa)$$

De sorte qu'on emploie le sulfochlorure de toluène comme produit intermédiaire et, théoriquement, on ne dépense pas de dérivé toluénique, mais seulement de la chlorhydrine sulfurique et de l'alcool méthylique, c'est-à-dire des produits qui, en conditions normales, ne peuvent pas être chers.

Comme le benzènesulfochlorure offre beaucoup d'avantages sur le toluènesulfochlorure, parce que le dérivé benzénique est le seul produit qui résulte du traitement du benzène par la chlorhydrine sulfurique, tandis qu'on obtient un mélange d'isomères en traitant ainsi le toluène, il était fort à désirer, au point de vue techniqne, de trouver un procédé d'alcoylation non avec le méthyl-paratoluèuesulfonate de diméthylaniline, mais avec le benzènesulfonate. Ce travail a été fait par Mme Bouchmarina (voir la partie expérimentale). Ces recherches devinrent d'autant plus nécessaires que, la guerre terminée et les relations économiques améliorées, la fabrication de la saccharine cessa, et que le sulfochlorure de toluène fut un produit rare sur le marché.

Comme il a été très intéressant d'étudier la réaction des composés quaternaires contenant des groupes alcoyliques différents, nous avons fait beaucoup d'essais pour la préparation de pareilles combinaisons.

Les premiers essais pour obtenir l'éthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline :

$$CH^3.C^6H^4.SO^2OC^2H^5 + C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.N \begin{smallmatrix} (CH^3)^2 \\ C^2H^5 \\ OSO^2.C^6H^4.CH^3 \end{smallmatrix}$$

(1) D. R. P. 146690.

n'eurent guère de succès. Alors nous préparâmes l'iodométhylate de la diméthylaniline, décrit depuis longtemps. En employant cet agent d'alcoylation on aurait pu attendre que la réaction suive deux directions :

(I) $$R.OH + C^6H^5\text{-}N\begin{cases}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{cases}\!\!\!\overset{}{\underset{I}{|}} + NaOH$$

$$= R.OC^2H^5 + C^6H^5N(CH^3)^2 + NaI + H^2O$$

(II) $$R.OH + C^6H^5\text{-}N\begin{cases}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{cases}\!\!\!\underset{I}{|} + NaOH$$

$$= R.OCH^3 + C^6H^5\text{-}N\begin{cases}C^2H^5\\ CH^3\end{cases} + NaI + H^2O$$

Ces études, commencées par M. Larionoff, furent prolongées avec beaucoup de soin et de succès par Mlle T. Aristoff et montrèrent que la réaction s'effectue principalement suivant le premier schéma. De sorte qu'en alcoylant le phénol on obtient exclusivement le phénétol. Cependant, plus tard, nous pûmes constater que la température d'alcoylation a une grande influence sur la direction de ce procédé. En traitant la morphine par l'éthylhydrate de la diméthylaniline, nous pûmes obtenir, selon la température, une quantité plus ou moins considérable de dionine, qui est, cependant, toujours un peu souillée par la codéine. Mlle Aristoff trouva aussi les conditions sous lesquelles se forme, avec un bon rendement, l'éthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline, depuis longtemps cherché (voir la partie expérimentale).

L'action énergique du paratoluènesulfonate de méthyle sur les amines et la facilité avec laquelle il donne des produits d'addition avec les bases tertiaires, indiquées déjà dans les travaux de MM. Ferns et Lapworth (1), nous a fait étudier cette réaction sur nombre d'autres composés organiques. Nous avons étendu cette réaction non seulement aux dérivés simples de pyridine et de quinoléine, mais aussi à la codéine et à l'α-méthylmorphiméthine. Cette dernière donne presque quantitativement le produit d'addition, le méthylparatoluènesulfonate :

$$\begin{matrix}OH.CH\\ CH^3O\end{matrix}\!\!>C^{15}H^{12}O.N(CH^3)^2 + CH^3.C^6H^4.SO^2.OCH^3$$

$$= \begin{matrix}HO.CH\\ CH^3O\end{matrix}\!\!>C^{15}H^{12}O.N\begin{cases}(CH^3)^3\\ OSO^2.C^6H^4.CH^3\end{cases}$$

Il fut alors très intéressant d'étudier le mécanisme de cette réac-

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, 1902, t. **101**.

tion avec des dérivés hétérocycliques azotés. Dans la plupart des cas les éthers des acides arylsulfoniques donnent très énergiquement des produits d'addition avec les amines hétéroeycliques. De sorte que si on fait bouillir la narcotine en suspension aqueuse avec le paratoluènesulfonate de méthyle on obtient très facilement le méthyl-paratoluènesulfonate de narcotine soluble dans l'eau, qui se transforme quantitativement en narcéine si on traite la solution aqueuse par uue quantité équivalente de soude caustique. (Voir les schémas I, II, page 312.)

Ce procédé de décomposition du noyau hétérocyclique à l'aide de la méthylation exhaustive par le paratoluènesulfonate de méthyle trouvé dans notre laboratoire par mon collaborateur M. Robert Nicoud, fut vérifié par moi sur l'hydrastine et donna les mêmes excellents résultats. Il est intéressant de remarquer qu'à l'aide de ce procédé avec l'hydrastine on peut très facilement isoler le produit intermédiaire de la réaction, la méthylhydrastine (1), ce qui ne réussit pas avec la narcotine. (Voir le schéma I, page 313) :

De cette manière, Mlle Ermolaieff prépara le méthyl-*p*-toluènesulfonates de la papavérine, de la brucine et de la cinchonine. La réaction avec la narcotine et l'hydrastine, ainsi qu'avec ces alcaloïdes, s'effectue en milieu aqueux La base, qui, d'ordinaire, est tout à fait insoluble dans l'eau, se transforme, quand on la fait bouillir 5-10 minutes avec l'alcoyle-toluène ou benzènesulfonate, en composé quaternaire, facilement soluble dans l'eau bouillante. Après refroidissement, la solution aqueuse dépose le produit d'addition en forme cristalline. Les rendements ne laissent rien à désirer. Zoltan Földi décrivit le méthyltoluènesulfonate de la papavérine en 1922 (2). Il obtient ce produit en chauffant la papavérine en solution chloroformique en autoclave ou en tubes scellés. Notre procédé est beaucoup plus simple et donne de meilleurs rendements. Au point de vue technique une très intéressante observation fut faite dans notre laboratoire par M. Rabinovitsch et vérifiée par beaucoup de nos autres collaborateurs. C'est la préparation de l'antipyrine par la méthylation, aussi à l'aide du paratoluènesulfonate de méthyle; Schipoff-Gavriloff et Drosdorff, en utilisant cette observation. ont étendu cette réaction à la préparation du pyramidon. Pour arriver à l'aminoantipyrine ils réduirent la nitrosoantipyrine en la traitant par l'hydrogène sulfuré et c'est M. Drosdoff qui a réussi à obtenir le pyramidon, avec un assez bon rendement, en chauffant l'aminoantipyrine avec un petit excès de paratoluènesulfonate de méthyle. Nos recherches dans la série hétérocyclique sont loins d'être finies. A l'aide de ce procédé on obtient facilement, et avec de bons rendements, la théobromine, la caféine et l'éthylthéobromine, selon qu'on prend le paratoluènesulfonate de méthyle ou d'éthyle. Les amines secondaires traitées ainsi donnent des composés tertiaires ou, avec excès de l'agent d'alcoylation, des bases quaternaires. On obtient cependant des produits plus purs,

(1) La méthylhydrastine fut obtenue et décrite pour la première fois par M. Freund, *Annalen*, t. **271**, p. 348.

(2) *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, cahier de juin.

CH^2 CH^2 O— O— $N.CH^3$ CH H^3O CH—O CO —OCH^3 OCH^3 + $CH^3.C^6H^4.SO^2OCH^3$ = $CH^2\langle$ O O CH^2 CH^2 N. $(CH^3)^2$ $OSO^2.C^6H^4.CH^3$ CH CH^3O CH—O CO —OCH^3 OCH^3

(II) $CH^2\langle$ O— O— CH^2 CH^2 $N\langle(CH^3)^2$ $OSO^2.C^6H^4.CH^3$ CH CH^3O CH—O CO —OCH^3 OCH^3 + NaOH = $CH^2\langle$ O— O— CH^2 CH^2 $N(CH^3)^2$ CH^2 CH^3O COOH OCH^3 CO— —OCH^3 + $CH^3.C^6H^4.SO^2ONa$

(I)

$$CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^2 \cdot (CH^2\text{—}CH^2\text{—}N(CH^3)^2\text{—}OSO^2.C^6H^4.CH^3) \cdot CH\text{—}CH\text{—}O\text{—}CO\text{—}C^6H^2(OCH^3)^2 + NaOH = CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^2 \cdot (CH^2\text{—}CH^2\text{—}N(CH^3)^2) \cdot CH{=}C\text{—}O\text{—}CO\text{—}C^6H^2(OCH^3)^2 + CH^3.C^6H^4.OSO^2Na + H^2O$$

Méthylparatoluènesulfonate d'hydrastine.

Méthylhydrastine.

(II)

$$CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^2(CHO)\text{—}CH^2\text{—}CH^2\text{—}NHCH^3 + CH^3.OSO^2.C^6H^4.CH^3 \rightarrow CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H(OCH^3)(CHO)\text{—}CH^2\text{—}CH^2\text{—}N\equiv(CH^3)^3\text{—}OSO^2.C^6H^4.CH^3$$

$$\rightarrow CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H(OCH^3)(CHO)\text{—}CH{=}CH^2$$

(I)

CH^2 ⟨ O — O (benzene ring) — CH^2 — CH^2 — $N.CH^3$ — CH; CH^3O; CH — CH—O — CO (benzene ring) — OCH^3 — OCH^3

$$+ CH^3.C^6H^4.SO^2OCH^3 =$$

CH^2 ⟨ O — O (benzene ring) — CH^2 — CH^2 — $N \lessgtr \begin{matrix}(CH^3)^2 \\ OSO^2.C^6H^4.CH^3\end{matrix}$ — CH; CH^3O; CH—O — CO (benzene ring) — OCH^3 — OCH^3

(II)

CH^2 ⟨ O — O (benzene ring) — CH^2 — CH^2 — $N \lessgtr \begin{matrix}(CH^3)^2 \\ OSO^2.C^6H^4.CH^3\end{matrix}$ — CH; CH^3O; CH—O — CO (benzene ring) — OCH^3 — OCH^3

$$+ NaOH =$$

CH^2 ⟨ O — O (benzene ring) — CH^2 — CH^2 — $N(CH^3)^2$; CH^3O; CH^2 — CO — (benzene ring) — $COOH$ — OCH^3 — OCH^3

$$+ CH^3.C^6H^4.SO^2ONa$$

(I)

$$CH^2\langle O, O\rangle C_6H_2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot N(CH^3)^2(OSO^2.C^6H^4.CH^3) \cdot CH \cdot CH{-}O \cdot C_6H_2(CO)(OCH^3)(OCH^3) + NaOH = CH^2\langle O, O\rangle C_6H_2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot N(CH^3)^2 \cdot CH{=}C{-}O{-}CO \cdot C_6H_2(OCH^3)(OCH^3) + CH^3.C^6H^4.OSO^2Na + H^2O$$

Méthylparatoluènesulfonate d'hydrastine.

Méthylhydrastine.

(II)

$$CH^2\langle O, O\rangle C_6H_2(CH^2{-}CH^2{-}NHCH^3)(CHO) + CH^3.OSO^2.C^6H^4.CH^3 \rightarrow CH^2\langle O, O\rangle C_6H(CH^2{-}CH^2{-}N{\equiv}(CH^3)^3 \cdot OSO^2.C^6H^4.CH^3)(CHO)(OCH^3)$$

$$\rightarrow CH^2\langle O, O\rangle C_6H(CH{=}CH^2)(CHO)(OCH^3)$$

si on fait cette réaction en deux phases. C'est ainsi que nous obtinmes à partir de la diphénylamine la N-méthyldiphénylamine avec un rendement de 70-75 0/0 de la théorie.

Une observation très intéressante a été faite par M[lle] Alexeieff pendant la préparation du méthyl-paratoluènesulfonate de la cotarnine. Cette dernière substance, dont la structure était prouvée par la transformation en cotarnone, d'après le schéma page 313, ne se laisse pas isoler à l'état cristallin, parce qu'elle est très soluble dans l'eau. En concentrant la solution aqueuse on n'obtient que de l'huile très épaisse, qui est très difficile à purifier. Alors nous fimes un essai pour isoler ce dérivé sous forme de l'iodométhylate, en ajoutant à la solution aqueuse du méthyltoluènesulfonate, un petit excès d'iodure de potassium. La réaction s'effectua dans la direction voulue et la solution déposa, en beaux cristaux l'iodométhylate de cotarnine :

$$C^8H^6O^3\left\langle\begin{array}{l}CHO\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OSO^2.C^6H^4.CH^3}{\overset{|}{N}}\text{-}(CH^3)^3\end{array}\right. + KI$$

$$= C^8H^6O^3\left\langle\begin{array}{l}CHO\\ CH^2\text{-}CH^2.\underset{\displaystyle I}{\overset{|}{N}}\equiv(CH^3)^3\end{array}\right. + CH^3.C^6H^4.SO^3K$$

L'iodométhylate fut identifié par la détermination du point de fusion (220°) et par la transformation en cotarnone. Le mélange avec l'iodométhylate, préparé à l'aide de l'iodure de méthyle ne donna aucune dépression de point de fusion. Ce procédé de préparation des iodométhylates fut étendu, avec succès aux autres méthylparatoluènesulfonates et, avec des rendements presque quantitatifs, furent préparés les iodométhylates de papavérine, de brucine et de strychnine. Cette méthode de méthylation des bases tertiaires a quelquefois un grand avantage sur le procédé à l'aide de l'iodure de méthyle, parce qu'elle s'effectue dans l'eau à la pression ordinaire, dans la plupart des cas donne de très bons rendements et ne demande pas, pour sa réalisation, de l'iodure de méthyle qui est assez cher.

Cette transformation élégante des méthyl-toluènesulfonates des dérivés compliqués en iodures, fit étendre cette réaction à la préparation des dérivés halogènes des carbures aliphatiques. Pour obtenir ces composés, on traite les éthers des acides arylsulfoniques en suspension par une solution concentrée de sels des acides halogénés, selon la réaction suivante :

$$R.SO^2OAlc + MeX = R.SO^2OMe + AlcX$$

R — est un radical aromatique : Alc — un alcoyle (CH^3, C^2H^5, C^3H^7, etc.).

Me — est le métal du premier groupe du système périodique et X représente chlore, brome ou iode.

Cette réaction fut étudiée par mes collaborateurs (Alexeieff, Carcanas, Owsjannikowa et d'autres) sur un grand nombre d'éthers et de sels et donna dans tous les cas des résultats positifs. C'est ainsi qu'on obtient avec de bons rendements les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'amyle et aussi les bromures et les chlorures correspondants. Vis-à-vis du procédé ordinaire cette nouvelle méthode se distingue avantageusement par sa simplicité, par les prix bas des produits intermédiaires, par l'absence des produits isomères et secondaires et souvent par de meilleurs rendements.

Vu qu'il existe une analogie très proche des sels des acides halogénés avec ceux de l'acide cyanhydrique, M[lle] Fedoroff étendit cette réaction aux cyanures de potassium et de sodium et obtint, assez facilement, des nitriles de la série grasse.

L'étendue de l'emploi des éthers alcoylés des acides arylsulfoniques ne se borne pas, sans doute, aux exemples donnés. C'est ainsi que nous obtinmes le nitrométhane et, avec un rendement beaucoup moins bon le nitroéthane, en traitant les éthers correspondants de l'acide paratoluèuesulfonique avec la solution aqueuse de nitrite de soude. M. Sergeieff, doceut à l'école Technique supérieure à Moscou, a fait la même observation, indépendamment de nous, et c'est lui qui a obtenu le rhodanure de méthyle, en faisant réagir le paratoluènesulfonate de méthyle sur la solution aqueuse du rhodanure de potassium.

Etant donné le grand intérêt que présente cette réaction et notre travail n'étant pas encore terminé (nous nous proposons de l'étendre à la préparation des mercaptans, des thioéthers, des amines, des hydrazines alcoylées, etc.), nous prions de vouloir bien nous réserver ce chapitre pendant quelque temps, afin de nous permettre de poursuivre nos travaux dans la direction indiquée.

Ces recherches sont faites en collaboration avec M[lle] Kanewskaja et mes étudiants. Je voudrais, ici, leur exprimer ma reconnaissance profonde à tous, car c'est leur concours constant qui a rendu possible l'achèvement de ce travail.

Partie expérimentale.

Comme, dans la partie expérimentale, le nombre des collaborateurs est très grand, le nom de l'auteur sera indiqué (entre parenthèses) lors de la description de chaque essai.

I. *Préparation du méthyltoluènesulfonate de diméthylaniline* (M. D. A. Schaposchnikoff).

On introduit 186 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle dans 121 gr. de diméthylaniline et chauffe le mélange avec précaution au bain-marie jusqu'à commencement de réaction. Le mélange s'échauffe alors rapidement, bout même quelquefois et se solidifie en masse

cristalline. Si on prend pour cette réaction la diméthylaniline récemment distillée et le *p*-toluènesulfonate pur, on obtient la base quaternaire aussi à l'état pur et apte à être employée pour l'alcoylation sans purification préliminaire. Le méthyl-*p*-toluènesulfonate de diméthylaniline est presque insoluble daus le benzène, très difficilement dans l'éther et bien soluble dans l'alcool et l'eau chaude. Il cristallise de l'alcool en écailles brillantes et molles, qui sont souvent diflciles à filtrer à la trompe. Le point de fusion est de 160-161°. Le rendement est quantitatif.

II. *Préparation du benzènesulfochlorure* (Mme BOUCHMARINA M. et HITRICK).

On introduit lentement 180 gr. de benzènesulfonate de sodium dans 350 gr. d'acide chlorosulfonique à 50 0/0). La température s'élève jusqu'à ce qu'elle atteigne 50-55°. On maintient le mélange à cette température environ 15-20 minutes et puis le verse dans 2500 gr. d'eau glacée. Le chlorure de l'acide benzènesulfonique forme une couche huileuse épaisse qui est séparée de l'acide résiduel, lavée et ensuite épuisée à l'éther et séchée par le chlorure de calcium. En soumettant à l'évaporation la solution éthérée, on obtient le chlorure à l'état pur. Le rendement est de 135 gr. presque 65 0/0 de la théorie. En chauffant de même manière le *p*-toluènesulfonate de sodium avec un excès de l'acide sulfonique on obtient, avec le même rendement, le chlorure de l'acide *p*-toluènesulfonique.

III. *Préparation du benzènesulfonate de méthyle* (Mme BOUCHMARINA).

On fait dissoudre 50 gr. de sulfochlorure de benzène dans 50 cc. d'alcool méthylique et, à une température de 20-25°, rend le mélange alcalin en ajoutant, goutte à goutte 23-25 cc. de soude caustique (38 0/0 de NaOH). Le mélange, qui donne une réaction distincte sur la phénolphtaléine, doit être filtré du NaCl, qui se dépose en abondance. La solution filtrée se sépare en deux couches, dont l'inférieure est le benzènesulfonate de méthyle. On le sépare de l'eau, dissout dans l'éther sulfurique, lave plusieurs fois avec de l'eau et sèche avec du chlorure de calcium. En soumettant à l'évaporation la solution éthérée, on obtient une huile épaisse, qui devient bientôt cristalline. Le rendement est de 39-40 gr., presque 80 0/0 de la théorie.

IV. *Préparation du méthylbenzènesulfonate de diméthylaniline* (Mme BOUCHMARINA).

On chauffe légèrement le mélange de 25 gr. de benzènesulfonate de méthyle et 18 gr. de diméthylaniline au bain-marie. La masse devient successivement solide, fond de nouveau et puis, avec un grand dégagement de chaleur, devient cristalline. En employant la diméthylaniline et le benzènesulfonate à l'état purs on obtient la

base quaternaire presque chimiquement pure, qui peut être employée sans cristallisation pour la méthylation de la morphine, etc. Le méthylbenzènesulfonate de diméthylaniline est presque insoluble dans le benzène, difficilement soluble dans l'éther et cristallise très facilement dans l'alcool. Le point de fusion est de 180-181°. Le rendement, est quautitatif. Le dosage du soufre donne des chiffres un peu élevés, mais ne laisse aucun doute sur la constitution de la base quaternaire.

Subst., 0gr,1949; $BaSO^4$, 0gr,1604; S, 0gr,0220. — Calculé pour $C^{15}H^{19}O^3NS$: S 0/0, 10,92. — Trouvé : S 0/0, 11,28.

V. *Méthylation de la morphine.*

On dissout 4gr,5 de sodium métallique dans 45 cc. d'alcool et ajoute à la solution 55 gr. de méthylbenzènesulfonate de diméthylaniline dans 130 cc. d'alcool. Le benzènesulfonate de sodium cristallise immédiatement et se sépare en peu de temps presque quantitativement et à l'état pur. On le filtre et le lave avec une petite quantité d'alcool. On ajoute à la solution alcoolique, qui ne contient que du méthylhydrate de diméthylaniline, 42 gr. de morphine. On fait alors chauffer le mélange au bain d'huile au réfrigérant direct pour chasser l'alcool. La température monte jusqu'à 110°, on l'y maintient pendant 3/4-1 heure, puis acidule le mélange avec de l'acide acétique (15 0/0) et, par un courant de vapeur on entraîne la diméthylaniline qui, comme une base faible, ne donne pas d'acétate. On filtre le reste après refroidissement, le rend alcalin par un grand excès de soude caustique (20 0/0 et obtient environ 23gr,5 de codéine, qui se sépare comme une huile devenant très vite cristalline. Les eaux-mères contiennent encore de la codéine : on les traite par le benzène. La solution benzénique, après l'évaporation, donne encore 5gr,5-6 gr. de codéine. La solution alcaline, privée de la codéine, contient environ 9 gr. de morphine : cette dernière peut être récupérée comme d'ordinaire. Vu que seulement 33 gr. de morphine (42-9) sont entrés en réaction et qu'on a obtenu 29-29gr,5 de codéine, on obtient 84-85 0/0 de la théorie.

VI. *Préparation de l'éthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline* (Mlle Aristoff).

Pour obtenir cette substance à l'état cristallin, on doit travailler avec des produits intermédiaires purs. On fait fondre 40 gr. de *p*-toluènesulfonate d'éthyle et on les ajoute à 24-25 gr. de diméthylaniline fraîchement redistillée. On fait chauffer le mélange à 120° et considère l'opération terminée quand un échantillon se solidifie en refroidissant et devient cristallin, si on le frotte avec une baguette de verre. Ordinairement, on ne doit pas chauffer plus de 40-60 min. On laisse refroidir et obtient le produit d'addition presque quantitativement. L'éthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline non cristallisé est une masse homogène cristalline très hygroscopique, attirant avidement l'eau et devenant liquide à l'air. La couleur de

cette base varie souvent, de presque incolore jusqu'au violet foncé et vert, selon la pureté des produits intermédiaires, la durée de chauffe et la température de la réaction. L'éthyltoluènesulfonate est presque insoluble dans l'éther et dans le benzène et cristallise facilement des alcools méthylique et éthylique : avec de l'eau la base donne une émulsion qui forme très vite deux couches, dont l'inférieure consiste en gouttes huileuses. Pour obtenir le produit à l'état pur, on le fait dissoudre dans un excès d'alcool, filtre la solution alcoolique et laisse la s'évaporer lentement. On obtient une masse épaisse incolore, qui devient bientôt cristalline, formant des aiguilles larges et plates, fondant à 48-49°.

VII. *Préparation du phénétol* (Mlle Aristoff).

On dissout 2gr,08 de sodium métallique dans 20 cc. d'alcool éthylique et ajoute à la solution 28gr,75 d'éthyl-paratoluènesulfonate de diméthylaniline dans 60 cc. d'alcool. Le *p*-toluènesulfonate de sodium se sépare immédiatement et presque quantitativement à l'état pur. On le filtre et lave avec une petite quantité d'alcool. La solution alcoolique, qui ne contient que l'éthylhydrate de diméthylaniline, est mêlée avec 50 gr. de phénol. On chauffe le mélange pendant 7 heures jusqu'à 178-179° au réfrigérant direct en recueillant diverses fractions. La première fraction (jusqu'à 110°) contient de l'alcool, de l'eau et un mélange de diméthylaniline avec des traces de méthyléthylaniline. La seconde (de 110 à 167°), qui ne donne que 1-2 gr. n'a pas été étudiée. La troisième (de 167 à 175°) (46 gr.) consiste principalement en phénétol et la dernière fraction (175-179) (2-3 gr.) est un mélange de phénétol et de phénol. La troisième fraction fut rectifiée et fournit du phénétol pur.

VIII. *Alcoylation de la morphine à l'aide de l'éthylhydrate de diméthylaniline* (Mlle Aristoff).

On transforme 48 gr. d'éthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline en éthylhydrate, comme dans l'essai précédent et y dissout 39 gr. de morphine. On filtre et fait chauffer la solution au réfrigérant descendant, au bain d'huile. Au bout d'une heure l'alcool s'évapore, la température atteint 105-110° et on l'y maintient pendant 4 heures. Puis on décompose le mélange avec de l'acide acétique (15 0/0) et entraîne par un courant de vapeur le mélange de diméthylaniline et d'éthylméthylaniline. On filtre le reste et le rend alcalin après refroidissement avec de la soude caustique (20-25 0/0). On isole le mélange des bases (dionine et codéine) et traite les eaux-mères par le benzène. En évaporant la solution benzénique on obtient encore une petite quantité de dionine et de codéine qu'on ajoute à la partie principale. Le point de fusion du mélange varie de 70 à 75°. Les deux alcaloïdes peuvent être séparés grâce à la différence de solubilité de leurs sels et bases dans l'eau. Cette opération doit être répétée minutieusement plusieurs fois, demande beaucoup de temps, est très difficile et est accompagnée de grandes pertes.

IX. *Préparation de l'α-méthylmorphiméthine et de son méthylparatoluènesulfonate* (Herschson).

On fait bouillir pendant 10-15 minutes 10 gr. de codéine avec 5gr,8 de paratoluènesulfonate de méthyle et 50 gr. d'eau. Le mélange se dissout complètement. La solution traitée par 10 cc. de soude caustique (25 0/0) dépose une couche huileuse de l'α-méthylmorphiméthine qui devient cristalline si on la frotte avec une baguette de verre. On la filtre et la cristallise de l'alcool. Le rendement du produit non recristallisé est 8gr,8, c.-à-d. 88,4 0/0 de la théorie.

Pour préparer le méthyle *p*-toluènesulfonate de l'α-méthylmorphiméthine, on fait chauffer pendant 1/2 heure 5 gr. de ce produit avec 2gr,9 de paratoluènesulfonate de méthyle et 20 cc. d'alcool méthylique au bain-marie au réfrigérant à reflux. On laisse refroidir et traite le liquide avec 3-4 fois autant d'éther commun. La solution devient trouble et dépose, après 2-3 heures, une quantité considérable d'un produit qui cristallise bien et qui n'est autre que le méthyltoluènesulfonate de l'α-méthylmorphiméthine. Les cristaux blancs fondent à 250-251° avec décomposition. Le rendement atteint 7gr,4, c.-à-d. 93 0/0 de la théorie. Le produit se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool, très mal dans le chloroforme et ne se dissout nullement dans le benzène et l'éther.

Calculé pour $C^{27}H^{33}NO^{6}S$: C 0/0, 64,93 ; H 0/0, 6,61 ; S 0/0, 6,41. — Trouvé : C 0/0, 64,65 ; H 0/0, 6,50 ; S 0/0, 6,38.

IX. *Préparation de la β-méthylmorphiméthine* (Mlle Postowskaja).

On fait chauffer 5 gr. de méthylparatoluènesulfonate de l'α-méthylmorphiméthine avec 20 cc. d'eau et 6 gr. de soude caustique (10 0/0). En dégageant un peu de triméthylamine, l'α produit se transforme en méthylparatoluènesulfonate de la β-méthylmorphiméthine, qui cristallise après refroidissement. On le filtre et le sèche. Le produit cristallise de l'alcool et de l'eau en petits prismes, fondant vers 297-300°. Pour identifier cette substance on la dissout dans une quantité suffisante d'eau et ajoute une quantité équimoléculaire d'iodure de potassium. L'iodométhylate de la β-méthylmorphiméthine se sépare presque quantitativement et montre le point de fusion exact du β-produit.

X. *Préparation de la narcéine* (M. Robert Nicoud).

a) On fait bouillir 10 gr. de narcotine et 5 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle avec 100 gr. d'eau jusqu'à dissolution de la narcotine. On ajoute ensuite 1 gr. de soude caustique dans 100 gr. d'eau et fait bouillir encore pendant 10 minutes. La solution débarrassée, par la filtration, de la narcotine non transformée (1gr,8), dépose, après quelque temps de repos et de refroidissement, de la narcéine. Le rendement est presque quantitatif si on prend pour le calcul seulement 8gr,2 de narcotine qui sont entrés en réaction.

b) On fait chauffer jusqu'à 150° pendant 15-20 minutes 10 gr. de narcotine et 5 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle. On dissout le mélange dans 200 cc. d'eau et on fait bouillir avec 1 gr. de soude caustique. L'isolement de la narcéine se fait comme dans le cas précédent. Le rendement en narcéine est un peu moins bon et on n'obtient que 7gr,5.

XI. *Préparation du méthylparatoluènesulfonate d'hydrastine.*

On fait chauffer l'hydrastine et le paratoluènesulfonate de méthyle en quantités équimoléculaires avec 10 fois autant d'eau, jusqu'à ce que la solution devienne homogène. On laisse le mélange refroidir et le liquide se sépare alors en deux couches, dont celle de dessous est une huile épaisse. Après quelque temps cette huile devient cristalline et donne un nouveau produit non décrit encore : le méthylparatoluènesulfonate de l'hydrastine (voir la formule p. 313). Le rendement est quantitatif. Le produit se dissout bien dans l'eau chaude et dans l'alcool et ne se dissout presque pas dans l'éther. Il cristallise de l'alcool et de l'eau en longues et fines aiguilles et fond à 228-229°. Le dosage du soufre montre les chiffres suivants :

Subst., 0gr,1982; $BaSO^4$, 0gr,0801 ; S, 0gr,011. — Subst.. 0gr,2067 ; $BaSO^4$, 0gr,0904 ; S, 0gr,0124. — Calculé pour $C^{29}H^{31}NO^9S$: S 0/0, 5,62. — Trouvé : S 0/0, 5,55 et 5,99.

Malgré la seconde analyse, qui montre une quantité de soufre un peu plus grande que celle calculée, la constitution du produit est certaine, parce qu'on peut, avec un assez bon rendement, le transformer en méthylhydrastine (voir essai XII).

XII. *Préparation de la méthylhydrastine.*

On fait bouillir pendant 10 minutes 5gr,7 de méthylparatoluène sulfonate d'hydrastine avec 100 gr. d'eau et 0gr,4 de NaOH. Lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse du méthylparatoluènesulfonate d'hydrastine de la soude caustique, il se sépare immédiatement une huile jaunâtre, qui se transforme peu à peu en un précipité jaune. Après refroidissement et filtration on obtient une substance qui, une fois recristallisée de l'alcool, fond à 158° et est identique à la méthylhydrastine déjà décrite par M. Freund (*Ann. Chem.*, t. **271**, p. 348). Le rendement est de 2gr,4, c.-à-d. 60 0/0 de la théorie.

XIII. *Préparation du méthylparatoluènesulfonate de papavérine* (Mlle Ermolaieff).

On fait bouillir pendant 10-15 minutes 5 gr. de papavérine et 2gr,85 de paratoluènesulfonate de méthyle avec de l'eau jusqu'à dissolution de l'alcaloïde. Après refroidissement, la solution se convertit en une émulsion, puis se sépare en deux couches, dont celle de dessous devient bientôt cristalline, formant de bons cristaux un peu jaunâtres. Une fois recristallisés de l'alcool, les cristaux deviennent incolores et fondent à 165°. Le rendement est

presque théorique. Pour identifier ce produit, on l'a réduit d'après Pictet avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique en méthyltétrahydropapavérine (laudanosine).

XIV. *Préparation du méthylparatoluènesulfonate de brucine* (M[lle] ERMOLAIEFF).

On fait chauffer 1 gr. de brucine et 0gr,5 de paratoluènesulfonate de méthyle avec 5 cc. d'eau jusqu'à ce que la solution devienne transparente. On verse le liquide dans un cristallisoir et laisse refroidir; au bout de quelques minutes la solution commence à déposer du méthylparatoluènesulfonate de brucine en longues et fines aiguilles soyeuses. Le produit est peu soluble dans l'éther, le benzène et se laisse facilement cristalliser de l'eau et de l'alcool. Son point de fusion est au-dessus de 250°.

XV. *Préparation du méthylparatoluènesulfonate de méthylphénylpyrazolone* (M[lle] KANEWSKAIA et M. DROSDOW).

On fait fondre au bain-marie, à une température de 160°, 5 gr. de méthylphénylpyrazolone avec 6gr,5 de paratoluènesulfonate de méthyle. Après refroidissement on cristallise le produit d'addition de l'eau et l'obtient en forme de cristaux blancs rosâtres, qui fondent à 91-92°. Le rendement est de 5gr,1, c.-à-d. 50 0/0 de la théorie.

Le dosage du soufre donne les chiffres suivants :

Subst., 0gr,3065; $BaSO^4$, 0gr,1920; S, 0gr,0273. — Subst., 0gr,2992; $BaSO^4$, 0gr,1900; S, 0gr,0262. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4N^2S$: S 0/0, 8,88. — Trouvé : S 0/0, 8,87 et 8,75.

XVI. *Préparation de l'antipyrine* (M. DROSDOW et M. RABINOWITSCH).

On dissout 5 gr. de méthylparatoluènesulfonate méthylphénylpyrazolone dans 20-30 cc. d'eau, ajoute en excès de la soude caustique et épuise le liquide au chloroforme. En soumettant à l'évaporation la solution chloroformique on obtient une cristallisation de l'antipyrine en forme de cristaux jaunâtres. Une fois recristallisée du chloroforme, l'antipyrine possède le point de fusion exact de 113°. Le rendement est de 2gr,5, c.-à-d. 95 0/0 de la théorie.

XVII. *Préparation de l'aminoantipyrine* (MM. SCHIPOFF-GAWRILOW et DROSDOW).

On ajoute à la solution de 10 gr. d'antipyrine dans 100 cc. d'eau, 12 gr. d'acide chlorhydrique à 30 0/0. Ensuite on y introduit successivement en refroidissant et en agitant toujours, la solution de 4 gr. de nitrile de sodium dans 20 cc. d'eau. La solution se colore immédiatement en vert, puis dépose un précipité vert de nitrosoantipyrine. Après avoir attendu 5 minutes on filtre le produit, le

lave à l'eau froide et sèche dans le vide. Le rendement est de 11 gr. c.-à-d. 96 0/0 de la théorie.

11 gr. de nitrosoantipyrine dissous dans 350 cc. d'eau à 30°, sont traités pendant 30-40 minutes par l'hydrogène sulfuré. Quand la réduction est finie, ce qu'on peut voir facilement à la coloration du liquide, qui de vert devient presque incolore, un peu jaunâtre, on y ajoute 7gr,5 d'acide chlorhydrique à 30 0/0 : l'addition de l'acide accélère la coagulation du soufre qui se précipite en flocons. La solution, débarrassée du soufre, est évaporée au bain-marie à sec. Le résidu brun recristallisé de l'alcool, fond à 230-231° et pèse 4gr,8-5gr,5, c.-à-d. 50-60 0/0 de la théorie.

XVIII. *Préparation du pyramidon* (M. Drosdow).

On dissout 3 gr. de chlorhydrate d'aminoantipyrine dans 10 cc. d'eau, y ajoute 5gr,5 de paratoluènesulfonate de méthyle et 1gr,3 d'hydroxyde de sodium, fait bouillir le mélange 5 à 10 minutes, le dilue avec 50 cc. d'eau, laisse refroidir et épuise le liquide 6 fois à l'éther, dont on prend chaque fois 20 cc. En soumettant à l'évaporation l'extrait éthéré, on obtient le pyramidon comme résidu cristallin jaune, qui ne se laisse pas décolorer, malgré des recristallisations répétées. Mais on peut le purifier par le procédé suivant : on dissout le pyramidon dans une petite quantité d'eau et d'acide chlorhydrique et fait bouillir le tout pendant 30 minutes, avec du charbon animal. Après refroidissement on filtre et rend, avec précaution, la solution alcaline par addition de soude caustique à 20 0/0 en excès. Le pyramidon se sépare sous forme de petits cristaux tout à fait blancs. Pour les débarrasser des impuretés inorganiques (du sel commun surtout), on les redissout dans l'éther de pétrole et obtient ainsi un produit, qui fond à 108° et répond à toutes les exigences de la pharmacopée. Le rendement est de 2 gr., c.-à-d. 70 0/0 de la théorie.

XIX. *Préparation de la caféine et de l'éthylthéobromine* (M. Rabinowitsch).

On fait bouillir 9 gr. de théobromine et 10 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle dans la solution de 3 gr. de NaOH dans 100 cc. d'alcool à 95 0/0, avec réfrigérant, pendant 3-4 heures (jusqu'à ce que la théobromine se dissolve complètement). On soumet la solution à l'évaporation à sec et épuise le résidu au chloroforme. La solution chloroformique est filtrée pour la débarrasser du paratoluènesulfonate de sodium; en évaporant le chloroforme on obtient la caféine qui, une fois recristallisée de l'eau, est tout à fait pure et fond à 233°. Le rendement est de 8gr,8, c.-à-d. 81 0/0 de la théorie. Si on remplace, dans le procédé décrit, le paratoluènesulfonate de méthyle par la quantité équimoléculaire de paratoluènesulfonate d'ethyle, on obtient, avec un rendement de 55 0/0 de la théorie, l'éthylthéobromine, fondant à 161-162°.

XX. *Préparation de l'iodométhylate de cotarnométhine* (Mlle ALEXEIEFF).

Si on fait bouillir 23gr,7 de cotarnine (0,1 mol.) et 37gr,2 de paratoluènesulfonate de méthyle (0,2 mol.) avec 100 cc. d'eau pendant quelque temps, on obtient une huile qui se dissout lentement dans l'eau ; le liquide devient homogène et ne dépose rien après refroidissement. En évaporant le mélange à sec on n'obtient qu'une huile épaisse qui, après quelques jours de repos dans un lieu frais ou à l'exsiccateur à vide, ne cristallise pas. A l'aide du microscope on y peut voir de petites et fines aiguilles, qui ne se laissent pas isoler. Tous les essais en vue d'obtenir le produit de méthylation à l'état pur n'ont mené à rien. Le méthyltoluènesulfonate de méthylcotarnine est très soluble dans l'eau et est peu apte à cristalliser. Au lieu de ce produit nous avons réussi à obtenir de l'iodométhylate de cotarnométhine en traitant la solution aqueuse filtrée de méthyltoluènesulfonate avec un petit excès d'iodure de potassium. L'iodométhylate se sépare presque immédiatement sous forme de petites aiguilles jaunes. On les filtre, lave à l'eau froide et fait cristalliser dans l'eau. L'iodométhylate cristallise en grands prismes presque incolores, fondant à 219-220°. Le mélange avec l'iodométhylate, préparé comme d'ordinaire, ne montre aucune dépression. Le rendement est presque 35-40 0/0 de la théorie.

XXI. *Préparation de l'iodométhylate de la papavérine* (Mlle ERMOLAIEFF).

On dissout 10gr,5 de méthylparatoluènesulfonate de papavérine dans 50 cc. d'eau bouillante et additionne de 3gr,3 d'iodure de potassium. La solution se trouble et dépose, après refroidissement, 9-9,2gr, d'iodométhylate de papavérine. Ce composé est insoluble dans l'éther, peu soluble dans le benzène, très soluble dans le chloroforme. Le point de fusion du produit séché est 195° : la substance, mêlée avec l'iodométhylate de papavérine, préparé comme d'ordinaire, ne montre aucune dépression.

XXII. *Préparation de l'iodométhylate de brucine* (Mlle ERMOLAIEFF).

En traitant comme dans l'essai précédent 5gr,8 de méthylparatoluènesulfonate de brucine (voir essai XIV), on obtient 5gr,1 de méthyliodure de brucine. Le rendement est presque 90 0/0 de la théorie.

XXIII. *Préparation des alcoylhalogènes* (Mlle CARCANAS et Mlle OWSIANNIKOFF).

a) 186 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle sont mélangés avec la solution de 166 gr. d'iodure de potassium dans 166 cc. d'eau. On chauffe le mélange au réfrigérant direct. L'iodure de méthyle se dégage et se condense dans le récipient. On le sépare

de l'eau, le sèche avec le sulfate de sodium et rectifie. Le rendement est de 110-112 gr.

b) 200 gr. de paratoluènesulfonate d'éthyle sont mélangés avec la solution aqueuse de 166 gr. d'iodure de potassium et traités comme dans le cas précédent. Le rendement en iodure d'éthyle monte jusqu'à 100-120 gr.

c) 200 gr. de paratoluènesulfonate d'éthyle sont mêlés avec une solution concentrée de bromure de potassium (1 : 2). On chauffe le mélange au réfrigérant direct. On recueille le bromure d'éthyle, le sépare de l'eau, le sèche avec le sulfate de sodium et rectifie. Le rendement est de 75 gr. Au lieu des paratoluènesulfonates d'alcoyles, on peut employer les benzènesulfonates et on obtient les mêmes bons rendements. D'après ce procédé ont été préparés les chlorures, les bromures et les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'amyle. On n'obtient que des rendements très médiocres avec les éthers de la série grasse-aromatiques, par exemple avec le paratoluènesulfonate de benzyle. On n'a pas réussi du tout à faire réagir les éthers aromatiques, tels que le phényle, le naphtyle, etc. paratoluènesulfonates de méthyle et de naphtyle, avec les solutions aqueuses ou alcooliques des sels halogénés à la pression ordinaire ou en autoclave.

XXIV. *Préparation du nitrométhane* (Mlle ALEXEIEFF et Mlle CARCANAS).

On fait chauffer 186 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle avec 69 gr. de nitrite de sodium au réfrigérant direct et recueille le mélange, se composant d'eau et de nitrométhane. Ce dernier forme une couche inférieure qui est séparée de l'eau, lavée et séchée avec du sulfate de sodium. Le produit est distillé dans le vide et fournit du nitrométhane pur. Si on remplace dans cet essai le paratoluènesulfonate de méthyle par celui d'éthyle, on obtient le nitroéthane, mais le rendement laisse beaucoup à désirer.

XXV. *Préparation des cyanures d'alcoyles* (Mlle FEDOROFF).

On fait chauffer 57 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle avec ne solution concentrée de 20 gr. de cyanure de potassium au réfrigérant direct. On doit élever très lentement la température, vu que la réaction inerte au commencement, devient tout à coup très violente et peut rejeter le contenu du ballon avec une grande perte soit dans le récipient, soit en l'air. Le distillat consiste en eau, cyanure de méthyle et un peu d'isocyanure de méthyle. On traite le mélange avec de l'acide chlorhydrique pour décomposer l'isonitrile, puis on additionne de sel commun pour isoler le cyanure de méthyle, qui est très soluble dans l'eau pure, sépare la couche supérieure, la sèche avec du sulfate de sodium et rectifie le produit à la pression ordinaire. Le rendement est de 7^{gr},5, c.-à-d. 62,5 0/0 de la théorie. En remplaçant le paratoluènesulfonate de méthyle par celui d'éthyle, on peut préparer le cyanure d'éthyle, mais le rendement est un peu inférieur. Avec le *p*-toluènesulfonate de pro-

pyle on obtient avec le rendement de 60-61 0/0 le cyanure de propyle. Comme dans tous les essais précédents, on peut remplacer les éthers de l'acide paratoluènesulfonique par ceux des autres acides arylsulfoniques. Dans la préparation des cyanures nous avons fait la même observation que les radicaux de la série grasse-aromatique ne réagissent que très mal avec des solutions de cyanures de sodium et de potassium. Les éthers aromatiques de l'acide benzènesulfonique et de ses homologues restent non changés durant le traitement avec les cyanures et peuvent être récupérés presque quantitativement.

(Moscou, le 11 juillet 1925.)

N° 33. — Titrage potentiométrique de quelques acides oxydants; par M. L. MALAPRADE.

(23.11.1925.)

On sait qu'il est impossible d'employer les électrodes à hydrogène, ou même à quinhydrone, pour effectuer les titrages potentiométriques de certains acides oxydants, tels que les acides chromique, iodique, et periodique, en raison de la réduction de l'oxydant, activée par le Pt de l'électrode.

Divers auteurs ont déjà tourné cette difficulté :

Walter S. Hughes (1) a employé l'électrode à verre de Haber et Klemenciewicsz (2) pour titrer les acides permanganique et chromique. Britton (3) a titré ce dernier acide à l'aide de l'électrode à oxygène, précédemment étudiée à ce point de vue par Furman (4). Dernièrement, Kolthoff et Hartong (5) ont décrit une électrode à antimoine.

Or, on sait qu'un fil de Pt plongeant dans une solution oxydante constitue une électrode à oxygène (6), et la différence de potentiel entre le fil de Pt et la solution est liée au P_H de cette dernière, comme dans le cas de l'électrode à hydrogène.

En admettant les équilibres (7) :

$$H^2O \rightleftarrows \underset{+}{H} + \underset{-}{OH} \qquad \text{avec} \qquad K_e = C_{\underset{+}{H}} \cdot C_{\underset{-}{OH}}$$

$$\underset{-}{OH} \rightleftarrows \underset{--}{O} + \underset{+}{H} \qquad \text{et} \qquad O^2 \rightleftarrows 2\underset{--}{O} + 4 (+)$$

(1) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2860.
(2) *Physik. Chem.*, 1909, t. **67**, p. 385.
(3) *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1572.
(4) *Journ. Am. chem. Soc.* (z), 1922, t. **44**, p. 2685.
(5) *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1925, t. **44**, p. 113.
(6) Voir en particulier à ce sujet, Crotogino, *Zeit. anorg. Ch.* (3), 1900, t. **24**, p. 225.
(7) Voir F. Foerster, *Elektroch. Wässeriger Lösungen* (3e édition), p. 200 et suivantes.

on arrive à :

$$E = \frac{+0{,}0002\,T}{4} \log K_O \frac{C_{O^2}}{C^4_{(OH)}}$$

ou

$$E = \frac{+0{,}0002\,T}{4} \log K_O \times C_{O^2} \times \frac{C^4_{\overset{+}{H}}}{K^4_e}$$

soit enfin :

$$E = 0{,}0002\,T\,(K' - P_H) \qquad \text{avec} \qquad P_H = -\log C_{\overset{+}{H}}$$

On voit que dans la constante K', rentre le terme C_{O^2}, qui sera d'autant plus grand que l'oxydant sera plus énergique. Donc la force électromotrice d'une pile résultant de l'accouplement de cette électrode avec une électrode au calomel saturée, de potentiel fixe, est fonction linéaire du P_H de l'oxydant, *mais varie avec la nature de l'oxydant pour un P_H donné.*

Etude expérimentale.

Dispositif employé. La figure *(fig.* 1) décrit suffisamment l'électrode; on relie cette électrode à un demi élément au calo-

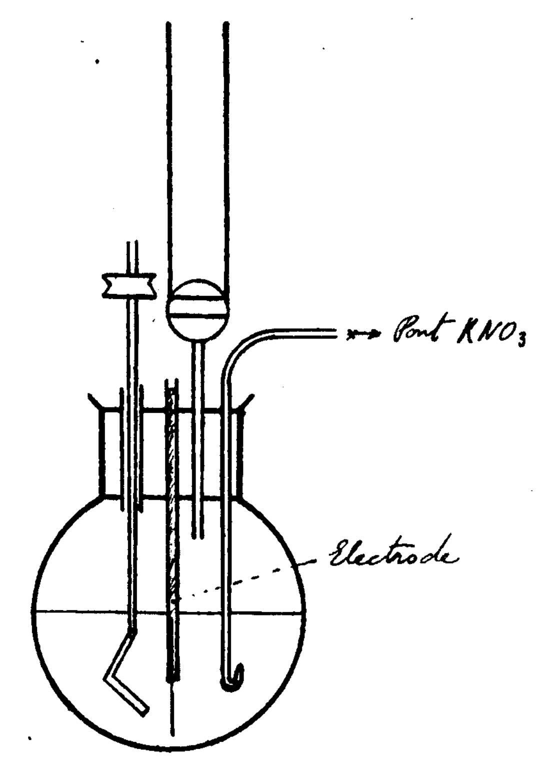


Fig. 1.

mel saturé, *par l'intermédiaire d'un pont de* KNO^3, afin d'éviter l'action des oxydants acides sur KCl. Pour les mesures de f. é. m., nous avons employé le potentiomètre de MM. Kling et Lassieur, dont la précision est bien suffisante pour un titrage.

Stabilité de la f. é. m. On sait que la force électromotrice d'une électrode à oxygène n'est jamais constante, mais varie avec le temps dans un intervalle de quelques millivolts (Furman, *loc. cit.*); il en est de même pour une électrode constituée par un simple fil de Pt. L'expérience nous a montré qu'il était préférable au point de vue de la stabilité d'opérer avec un fil de Pt aurifié, obtenu par électrolyse d'une solution chlorhydrique de $AuCl^3$, avec le fil de Pt comme cathode (voltage : 2 volts. Durée de l'opération : 10 minutes); on lave ensuite le fil à grande eau.

L'or déposé est noir et bien adhérent, mais il jaunit au bout de deux ou trois jours; nous l'avons renouvelé avant chaque titrage.

Mesures faites avec des mélanges de solutions d'acides iodique et périodique.

	Electrode en Pt			Electrode en Pt aurifié		
E. mmv.	920	930	940	905	910	910
Temps : minutes ..	20	30	120	10	15	25

Nous avons vérifié au cours de titrages (voir plus loin), que pour des solutions peu acides, la stabilité était atteinte au bout de quelques minutes.

On ne peut cependant reproduire ces mesures (en plongeant une nouvelle électrode dans la même solution) qu'à une assez forte différence près; *ceci est d'ailleurs un caractère commun à toutes les électrodes à oxygène* (Furman, *loc. cit.*). Les chiffres ci-dessous obtenus avec des solutions mixtes d'acides iodique et periodique, ainsi que les courbes données plus loin le montrent.

	1er électrode	2e electrode
Sol. n° 1................	950	982
Sol. n° 2................	910	965

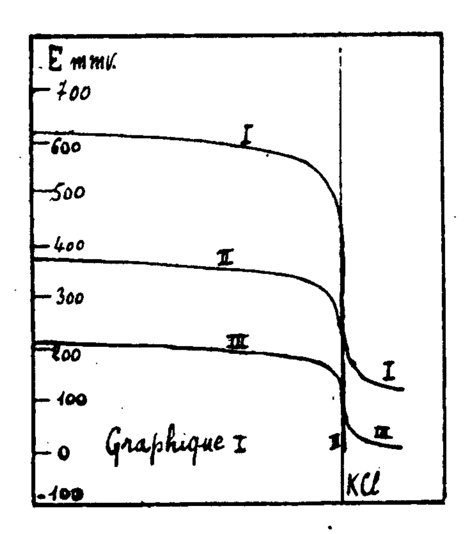
Influence des traces d'oxydants. L'acide iodique $n/5$ donne avec cette pile une f. é. m. de 650 millivolts et HCl $n/5$ (pont de KCl) donne 240 mmv. Prenons un fil de platine aurifié ayant plongé dans l'acide iodique, lavons-le, et plongeons-le dans la solution chlorhydrique (avec un pont de KCl), il donne une f. é. m. de 620 mmv. au lieu de 240.

Les traces d'oxydant qu'il a conservées suffisent en effet pour en faire une électrode à oxygène, et on peut titrer l'acide chlorhydrique avec cette électrode, les traces d'oxydant n'ayant pratiquement aucune influence sur le P_H de la solution.

On obtient les chiffres ci-dessous :

cc. NaOH..	0	2	4	5	5,5	5,7	5,9	6,2	1,5	7	8	10
E. mmv....	620	610	585	560	540	470	300	205	168	146	131	112

Graphique 1. — Courbe I : 5 cc. HCl $n/5 \times 1,183 + 20$ cc. H^2O neutralisés par NaOH $n/5$.NaCl correspond à $5^{cc},91$ de NaOH.



On arrive d'ailleurs au même résultat en ajoutant $0^{cc},2$ de IO^3H $n/5$ à la solution chlorhydrique ; la f. é. m. monte en quelques minutes de 240 à 610 mmv.

Nous avons suivi la neutralisation de la même solution avec l'électrode à la quinhydrone :

cc. NaOH........	0	3	4	5	5,5	5,7	5,9	6,1
E. mmv..........	380	365	346	328	302	287	250	— 10

La variation de force électromotrice au voisinage du point d'inflexion est du même ordre pour les deux courbes ; entre $5^{cc},5$ et $6^{cc},1$, elle est de 335 mmv. pour la première, et de 312 mmv. pour la deuxième.

Il est à remarquer qu'en l'absence d'oxydants en solution, en présence de l'oxygène de l'air seul, cet abaissement de la force électromotrice est fortement diminué.

Nous avons obtenu les chiffres suivants avec la même solution que précédemment.

Graphique 1. — Courbe III :

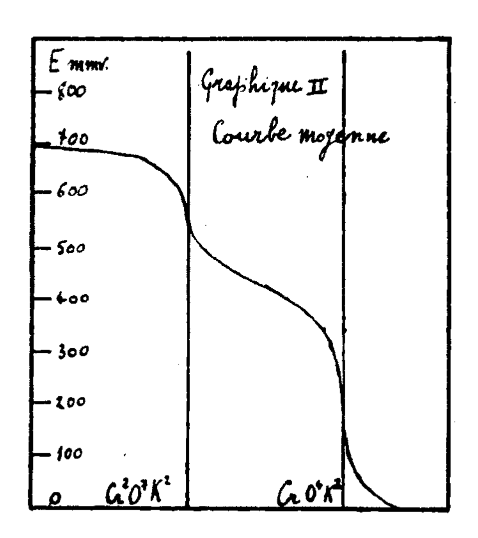
cc. NaOH	0	3	5	6	7	8
E. mmv.	210	195	191	100	15	— 2

Vérification de la méthode.

Nous l'avons appliquée à l'acide chromique, qui a déjà été l'objet de plusieurs études ; nos résultats (graphique 2) sont semblables à

ceux obtenus par Britton *(loc. cit.)*, Hughes *(loc. cit.)*, et Margailhan (1).

Graphique 2. — Neutralisation de 30 cc. CrO^4H^2 $n/10$ par NaOH $n/5$, $Cr^2O^7K^2$ correspond à $7^{cc},5$ NaOH, et CrO^4K^2 à 15 cc.



Courbe I.

cc. NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	7,3	7,6
E. mmv.	715	710	700	695	685	682	672	630	670	520

cc. NaOH	8	10	12	14	14,8	15	15,5	16	18
E. mmv.	495	425	390	320	235	145	40	20	0

Courbe II.

cc. NaOH	0	3	5	7	7,3	7,5	7,8	8,2	10
E. mmv.	702	693	670	620	577	540	513	497	455

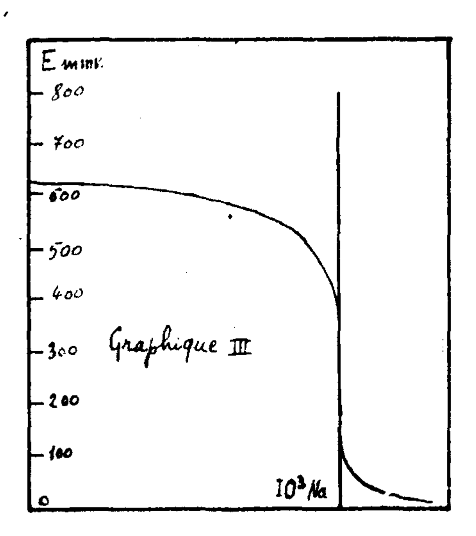
cc. NaOH	12	14	14,5	14,8	15	15,3	15,8	17	20
E. mmv.	415	342	285	242	145	70	25	—20	—50

Acide iodique. Il donne un point d'inflexion très net pour IO^3Na, ce sel est neutre à l'hélianthine et à la phtaléine; aucune brisure ne correspond au sel acide $IO^3K.IO^3H$; nous sommes ici d'accord avec Cornec (2), qui fit la même étude par cryoscopie.

Graphique 3. — 32 cc. IO^3H $n/100 \times 3,54$ sont neutralisés par NaOH $n/5$, IO^3Na correspond à $5^{cc},67$ de NaOH.

cc. NaOH..	0	1	2	3	4	5	5,4	5,7	6	7	8	10
E. mmv....	620	610	600	590	575	545	515	345	145	80	60	30

(1) *C. R.*, 1913, t. 157, p. 994.
(2) Cornec, *Thèse de Doctorat,* Paris 1912.



Acide periodique. Cristallisé, il a la composition globale IO^6H^5, et il se présente en solution aqueuse comme un polyacide; on connaît en effet les sels de formules brutes : IO^6NaH^4, $IO^6Na^2H^3$, $IO^6Na^3H^2$, et Rammelsberg a même décrit IO^6Ag^5.

Diverses méthodes ont jusqu'à présent été employées pour évaluer le nombre de ses fonctions acides : Walden (1) montre par des mesures de conductibilité que seul le sel monosodique est stable en solution. Langlois (2), et Rammelsberg (3) le considèrent comme pentacide, Fernlund (4), comme triacide. Thomsen (5), le dit biacide d'après sa chaleur de neutralisation. Miolatti et Masetti (6), en suivant sa neutralisation par des mesures de conductivité, ont trouvé deux brisures correspondant aux sels mono- et disodiques. Astruc et Murco (7) ont constaté que le sel monosodique donnait un virage très net à l'hélianthine, mais était acide vis-à-vis de la phtaléine. Cornec *(loc. cit.)* a montré par voie cryoscopique que seuls les sels alcalins existant en solution sont les sels mono-, di-, et trimétalliques.

Cette étude a eu pour but primitif d'effectuer un titrage potentiométrique de cet acide.

Préparation. Nous avons suivi la méthode étudiée par Wells (8) : On fait barboter du Cl pur dans une solution d'iode dans de la soude caustique en excès et bouillante. On obtient d'abord l'iodate.

(1) *Zeit. phys. Chim.* (2), 1888, p. 62.
(2) *Ann. de Ch. et de Ph.*, 1827, t. **34**, p. 257.
(3) *Pogg. Ann.*, 1869, t. **137**, p. 305.
(4) *Jahresb*, 1867, p. 163.
(5) *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 6.
(6) *Gazz. chim. ital.* (1), 1901, t. **31**, p. 93.
(7) *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 929.
(8) *Am. chem. Journ.*, 1901, t. **26**, p. 278.

puis le periodate $IO^6Na^3H^2$, qui peu soluble, cristallise au fur et à mesure qu'il se forme. Nous avons toujours obtenu un sel souillé de carbonate, ce dernier provenant de la soude: on élimine CO^3Na^2 par des lavages à l'eau chaude, mais le sel restant n'a plus alors la composition $IO^6Na^3H^2$, il est plus acide, car $IO^6Na^3H^2$ est assez fortement hydrolysé comme on le verra. A partir de ce sel, on prépare le periodate triargentique, et on décompose ce dernier dans l'eau bouillante par un courant de chlore: on filtre AgCl et concentre sous vide; l'acide periodique cristallise en lamelles incolores très hygroscopiques.

Analyse. — Periodate de soude : a) *Sodium.* On réduit le periodate par SO^2, puis évapore en milieu sulfurique jusqu'à disparition complète de l'iode, et pèse Na^2SO^4.

b) *Poids moléculaire.* On dissout le periodate dans un excès d'HCl pur (exempt d'oxydants), puis on ajoute un excès de KI.

On a : $$IO^4H + 7KI + 7HCl = 8I + 7KCl + 4H^2O$$

On titre l'iode libéré à l'hyposulfite. $4I^2$ correspondent à une molécule.

Acide periodique. On prend le poids moléculaire comme précédemment, et on le vérifie par un titrage acidimétrique à *l'hélianthine*, 1 NaOH correspond à 1 mol. d'acide.

Résultats. — Periodate de soude.

	N° 1	N° 2	Calculé pour $IO^6Na^3H^2$
Na 0/0............	22,5	22,61	23,47
P. M..............	295	296	294

Nous avons donc un peu de $IO^6Na^2H^3$ dans notre produit.

Acide periodique.

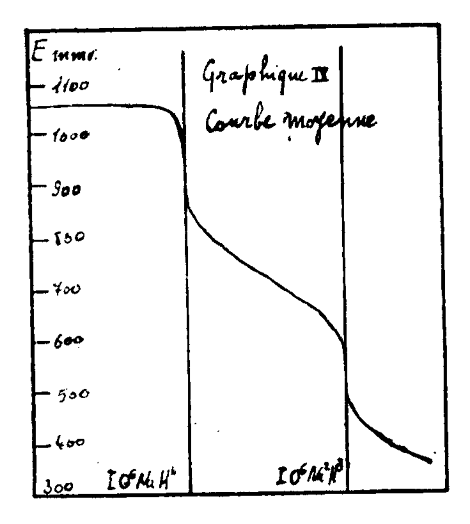
		I	II	III	Calculé pour IO^6C^5
P.M.	à la potasse...	231-231	234,5	234	228
	à l'hyposulfite.	231	233-234,5	232	»

La différence entre les P. M. trouvés et le P. M. calculé provient de ce que les cristaux analysés sont très hygroscopiques.

Remarques. — I. On sait que les solutions d'acide periodique se décomposent à la longue en ozone et en acide iodique; nous avons vérifié que pour des solutions préparées depuis deux ou trois jours seulement, cette décomposition était très faible, et ne changeait pratiquement pas le titre de la solution en acide periodique. Pour éviter toute erreur, nous avons toujours fait nos titrages sur des solutions fraîchement préparées.

II. Le dosage à l'iode n'est pas suffisamment précis pour permettre de caractériser la présence d'acide iodique dans l'acide periodique. Nous calculons en effet le poids moléculaire en admettant qu'il correspond à $4I^2$; il est de 228 pour IO^6H^5; supposons que nous ayons de l'acide iodique au lieu d'acide periodique; 1 IO^3H mettra en liberté $3I^2$, son poids moléculaire est d'autre part égal à

176; si nous calculons ce poids moléculaire pour 4 I^2, nous trouverons $\frac{176 \times 4}{3} = 233,4$, soit à 1/40, puis le poids moléculaire de IO^6H^5. Autrement dit, si nous remplaçons Pg d'acide periodique par Pg d'acide iodique, la différence entre les deux lectures dans les titrages à l'hyposulfite ne sera que de $0^{cc},5$ pour 20 cc.; comme on ne peut en général affimer cette lecture qu'à $0^{cc},1$, on ne pourra pas caractériser l'acide iodique dans un mélange d'acides iodique et periodique ne contenant pas plus de 20 0/0 d'acide iodique. Il est donc nécessaire de vérifier l'analyse par un titrage à l'hélianthine, 1 mol. NaOH correspond alors à 176 gr. IO^3H et à 228 gr. IO^6H^5.



Graphique 4. — Etude potentiométrique de la neutralisation.

30 cc. $\frac{M}{100} \times 4,37$ ont été neutralisés par des solutions de soude pure de concentrations variables, mais ramenées ici à *n*/5.

IO^6NaH^4	correspont	à $6^{cc},55$	NaOH *n*/5
$IO^6Na^2H^3$	—	à 13,1	NaOH *n*/5
$IO^6Na^3H^2$	—	à 19,65	NaOH *n*/5

Courbe I. NaOH *n*/5 × 0,985.

cc. NaOH *n*/5 ...	0	1,97	3,94	4,93	5,91	6,2	6,4	6,6
E. mmv.	1050	1030	1025	1025	1010	1000	960	850
cc. NaOH *n*/5 ...	6,9	7,80	9,85	11,85	12,4	12,8	13	13,2
E. mmv.	810	770	725	670	635	595	560	495
cc. NaOH *n*/5 ...	13,4	13,6	14,8	16,75	17,75	18,7	19,7	20,
E. mmv.	465	460	405	370	355	350	340	335

Courbe II. NaOH $n/5 \times 2,21$.

cc. NaOH $n/5$ ...	0	2,21	4,42	5,55	5,98	6,4	6,63
E. mmv.	1080	1080	1070	1060	1050	995	855
cc. NaOH $n/5$ ...	6,85	7,75	9,95	12,2	12,6	13,5	13,25
E. mmv.	840	800	750	670	640	550	480
cc. NaOH $n/5$ ...	13,7	15,5	17,7	19,9	22,1	›	
E. mmv.	435	390	360	345	335		

Courbe III. NaOH $n/5 \times 2,21$.

cc. NaOH $n/5$ ...	0	2,21	4,42	5,55	5,98	6,52
E. mmv.	1010	1010	1010	1010	990	830
cc. NaOH $n/6$ ...	6,63	6,95	7,75	9,95	12,2	12,6
E. mmv.	825	810	780	730	665	630
cc. NaOH $n/5$ ...	13,2	13,6	15,5	17,7	19,9	22,1
E. mmv.	5000	435	375	350	335	325

Résultats. Ces courbes indiquent deux virages nets pour IO^6NaH^4 et $IO^6Na^2H^3$; $IO^6Na^3H^2$ n'y est pas indiqué, ce qui n'infirme pas son existence mais signifie seulement qu'il est très hydrolysé (il en est de même pour PO^4Na^3, AsO^4Na^3, etc.).

Ces résultats concordent avec ceux de Thomsen, de Miolatti et Masetti et de Cornec. Le second virage se produit approximativement vers $P_H = 9,5$ (voir plus loin), $IO^6Na^2H^3$ est donc faiblement hydrolysé, et seul IO^6NaH^4 est tout à fait stable en solution, comme l'avait fait remarquer Walden.

Giolitti (1) est arrivé au même résultat que nous en titrant l'acide periodique d'après la méthode électrométrique de Böttger (2). Cette dernière méthode consistait à mesurer la force électromotrice d'une pile formée de deux électrodes à hydrogène plongeant chacune dans une solution de l'acide à étudier, les deux solutions étant identiques au départ; puis on neutralise progressivement l'une d'entre elles.

Nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur l'électrode à hydrogène (Pt platiné); l'expérience nous a montré que cette dernière se comporte alors comme une véritable électrode à oxygène. Nous avons pris une solution de IO^6KH^4, et l'avons introduit dans une électrode à hydrogène accouplée à une électrode au calomel; l'électrode à hydrogène est ordinairement le pôle négatif; ici elle devient le rôle positif; au bout de 10 minutes, *malgré le courant d'hydrogène,* nous avions une f. é. m. de 925 mmv., puis de 915 mmv.

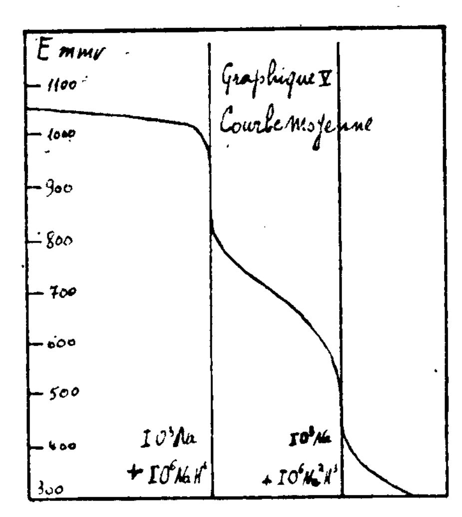
(1) *Centralbl.*, 1905, t. **2**, p. 409.
(2) *Zeit. phys. chim.* (3), 1897, t. **24**, p. 253.

au bout de 25 minutes. Les mesures de P_H de solution d'acide periodique avec cette électrode sont donc impossibles.

Giolitti, en employant la méthode de Böttger, a donc opéré en réalité avec deux électrodes à oxygène, les deux électrodes à hydrogène ayant subi toutes deux la même transformation.

Mélanges d'acides iodique et periodique.

Ce mélange se trouve en particulier dans les solutions d'acide periodique préparées depuis un certain temps, et ayant subi une autodécomposition partielle en ozone et acide iodique. La première fonction acide de IO^6H^5 a sensiblement la même force que la fonction acide de IO^3H, toutes deux donnant un sel neutre à l'hélianthine; le premier point d'inflexion au cours d'une neutralisation, devra donc correspondre à $IO^6NaH^4 + IO^3Na$, et le second à $IO^6Na^2H^3 + IO^3Na$. Soient n_1 et n_2, les volumes d'alcali correspondant à ces points, n_2-n_1 donnera IO^6H^5, et $2n_1$-n_2 donnera IO^3H. L'expérience effectuée sur des mélanges synthétiques montre qu'il en est bien ainsi.



Graphique 5. — 20 cc. IO^6H^5 M/100 × 3,55 + 10 cc. IO^3H M/100 × 2,05 sont neutralisés par KOH n/5 × 0,982. Le calcul donne :

$$n_1 = 4^{cc},65 ; \qquad n_2 = 8^{cc},25$$

Courbe I.

cc. KOH	0	3	4	4,6	4,8	5,2	6	7
E. mmv.	1030	1015	1010	870	790	750	720	685
cc. KOH	8	8,2	8,6	10	11	14	18	20
E. mmv.	590	495	405	360	345	320	305	300

Courbe II.

cc. KOH........	0	1	4,3	4,6	4,8	5,2	6	7
E. mmv.........	1040	1000	985	925	790	755	7,20	680
cc. KOH........	8	8,2	8,6	9,2	10,5	12	15,1	20
E. mmv.........	590	520	415	370	340	315	300	285

Des mesures de stabilité de la f. é. m. ont été faites au cours de ce dernier titrage; voici les résultats :

0 cc. KOH.	E....................		1040	1040
	Temps (min.)........		5	10
4^cc,3 KOH.	E....................		985	990
	Temps (min.)........		2	12
4^cc,8 KOH.	E............	810	805	790
	Temps (min.) .	0	5	125
5^cc,2 KOH.	E....................		755	755
	Temps (min.)........		5	70

CONCLUSIONS. Les expériences précédentes montrent qu'un fil de Pt aurifié peut servir d'électrode pour titrer un *acide oxydant*; les variations de la force électromotrice avec le P_H de la solution, au cours de la neutralisation, suivent, pour un titrage donné, approximativement la formule théorique. Il est d'autre part intéressant de remarquer qu'en sensibilisant une telle électrode avec des traces d'oxydants, on peut effectuer tout aussi bien les titrages *d'acides non oxydants*. Nous croyons cependant indispensable de signaler: 1° que cette électrode ne donne que des mesures approchées de P_H; 2° mais qu'elle peut tout aussi bien permettre de fixer le choix d'un indicateur pour un dosage colorimétrique.

1° *Mesures de P_H*. *L'irréversibilité* de cette électrode la rend impropre aux mesures *précises* de P_H; encore faudrait-il connaître, *indépendamment des mesures électrométriques*, le P_H d'au moins une solution *pour un oxydant donné* puisque dans la formule $E = 0{,}0002T\,(K'-P_H)$, K' est fonction de cet oxydant. Cela reviendrait à éliminer K'.

Nous avons vu d'autre part que les écarts entre deux mesures pour une solution donnée, atteignent parfois plus de 30 millivolts ; il faut donc compter sur une erreur de 60 millivolts dans le calcul de la différence entre les forces électromotrices correspondant d'une part à la solution de P_H connu, d'autre part à celle du P_H cherché. Il en résulte que la valeur du P_H cherché est connue avec une erreur de l'ordre de l'unité;

2° Prenons par exemple l'acide iodique (graphique 3) : admettons qu'il soit entièrement ionisé à la dilution de $n/100 \times 3{,}51$; E = 620 mmv. correspond donc à un P_H de 1,451. Au virage la f. é. m.

passe de 400 à 150 mmv.; on en déduit que le P_H passe de 4,29 à 9,6. L'hélianthine et la phtaléine conviendront donc comme indicateurs: l'expérience le vérifie. Pour l'acide periodique, des mesures colorimétriques ont montré que le premier point d'inflexion correspondait à $P_H = 4,5$, et le 2[e] à $P_H = 9,6$. Sur le graphique 4, nous voyons que l'abaissement de la f. é. m. entre ces deux points est environ de 900-550 = 350 mmv., ce qui correspond à une différence de P_H de 6,1. La différence entre ces deux évaluations, colorimétrique et électrométrique, est bien de l'ordre de grandeur de l'erreur calculée plus haut.

On pourrait croire qu'il serait préférable d'employer pour les mesures de P_H une électrode à oxygène proprement dite (Pt platiné + O^2), où la constante K' ne dépendrait que de la pression de l'oxygène, et non de la solution; mais il est évident que l'action de l'oxygène s'effacerait devant celle d'un acide comme l'acide periodique, oxydant énergique, et on serait ramené au type d'électrode étudié ici, où K' dépend de l'acide.

(Faculté des sciences de Nancy, laboratoire de M. Travers.).

N° 34. — Détermination de l'ammoniaque dans les eaux ammoniacales et industrielles; par M. Charles JUNGBLUT.

(29.12.1925).

Le dosage de l'ammoniaque dans les eaux ammoniacales se fait ordinairement par distillation en présence d'un excès de soude caustique. Cette distillation est longue et demande de la surveillance. Dans les cokeries et usines à gaz où on fait plusieurs déterminations par jour une méthode plus simple est nécessaire.

Quand il s'agit d'un sel ammoniacal avec un acide fort, il est facile de doser l'ammoniaque par titrage de l'acide correspondant après transformation de l'ammoniaque en hexaméthylène-tétramine par l'action du formol. Ce titrage n'est pas possible pour des eaux ammoniacales à cause de la forte quantité d'acide carbonique contenue dans ces eaux. On peut évidemment chasser l'acide carbonique par ébullition en présence d'un excès d'acide sulfurique, mais après ébullition on obtient en général un liquide coloré en brun ou en noir dans lequel un titrage est impossible. D'ailleurs l'ébullition prolongée qui est nécessaire pour chasser l'acide carbonique ferait perdre à cette méthode son principal avantage.

Il est plus simple de précipiter l'acide carbonique par le chlorure de baryum. Les eaux ammoniacales contiennent l'ammoniaque en plus grande partie sous forme de bicarbonate qu'on transforme en carbonate par addition de soude caustique. En ajoutant du chlorure de baryum le carbonate précipite; la solution contient maintenant de l'ammoniaque libre, du chlorure de sodium, et du $Ba(OH)^2$. On sépare le carbonate précipité par filtration. L'influence de l'acide carbonique de l'air sur le filtrat est négligeable quand la filtration

est rapide et la concentration pas trop forte. On neutralise le filtrat en présence de méthylorange et on ajoute le formol, l'acide libre peut être titré en présence de phtaléine, le $Ba(OH)^2$ étant une base suffisamment forte pour réagir sur cet indicateur.

Nous avons comparé cette méthode avec la distillation. Pour le contrôle de fabrication, la concordance est suffisante (2 0/0) comme le montre le tableau suivant :

Distillation	Titrage direct
8,25 gr/litre	8,32 gr/litre
7,82 —	7,95 —
7,98 —	8,26 —
8,77 —	8,87 —
8,16 —	8,32 —
8,30 —	8,35 —

Mode opératoire. — Le mode opératoire doit naturellement dépendre de la concentration des eaux à traiter pour éviter des excès de réactifs. Pour des eaux ammoniacales contenant entre 7 et 10 gr. d'ammoniaque total par litre, nous avons procédé de la façon suivante :

On verse 20 cc. d'eau ammoniacale dans un ballon de 100 cc., on ajoute 10 cc. de soude à 5 0/0 et 15 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 20 0/0. On remplit jusqu'au trait et on filtre sur un filtre à plis. A 20 cc. du filtrat (correspondant à 4 cc. d'eau primitive) on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction neutre en présence de méthylorange et 5 cc. de formol à 40 0/0. Après 1/4 d'heure, on titre avec la soude $n/10$ en présence de phtaléine.

NOTES DE LABORATOIRE

Générateur à gaz simplifié ; par J. CAMPARDOU.

(27.12.1925.)

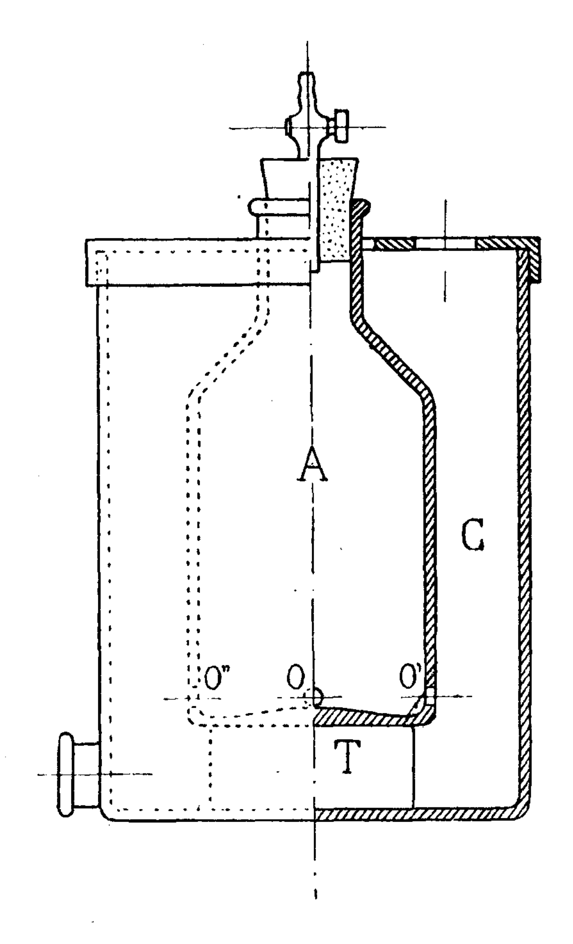
Depuis le mémoire de V. Grignard (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 890 ; 1908) il n'a été signalé aucune modification pratique à l'appareil continu de Sainte-Claire-Deville, utilisé depuis longtemps, comme générateur à gaz, dans tous les laboratoires.

Malgré ses qualités, on ne peut nier, cependant, que ce type classique de générateur présente quelques inconvénients : Prix élevé des récipients, toujours fragiles, surtout quand ils sont volumineux ; peu de durée du tube de caoutchouc de liaison, également

très coûteux; enfin, difficulté de manœuvre et de nettoyage, pour un appareil tant soit peu important.

On pourrait faire des critiques analogues à l'appareil de Kipp, presque aussi répandu comme générateur de moyenne capacité. Aussi bien, son prix peut-il être considéré, actuellement, comme prohibitif.

J'ai cherché à réaliser, pour les besoins des laboratoires dont j'ai



la direction, un appareil générateur pratique, d'un prix de revient peu élevé et d'un maniement facile. Celui qui m'a donné les meilleurs résultats ne diffère pas beaucoup d'un type de générateur tout à fait simple et déjà très ancien, connu sous le nom d'appareil à déplacement. Il met à profit, cependant, un dispositif particulier.

L'appareil se compose de deux parties principales : le générateur et la cuve. Il peut comporter, en outre, un couvercle mobile, si l'on désire éviter le dégagement des vapeurs acides et, enfin, un

tasseau, pour exhausser le générateur au-dessus du fond de la cuve.

Le générateur, seul, se différencie de celui des appareils à déplacement ordinaires et présente une disposition nouvelle, d'ailleurs extrêmement simple. C'est un flacon A, à la base duquel sont percées des ouvertures O, O', etc., pour le passage du liquide réactif.

S'il s'agit d'un petit appareil, ce flacon est en verre. Les ouvertures sont, alors, percées à l'aide d'une mèche en acier trempé, humectée d'essence de térébenthine, suivant le procédé connu.

Pour un appareil plus important, il vaut mieux substituer au générateur en verre un récipient analogue, en plomb, ou en métal inattaquable aux acides.

Il serait très avantageux de faire construire l'appareil, en grès céramique ; mais, cette solution serait forcément coûteuse, s'il s'agissait d'un exemplaire isolé. Au contraire, dans le cas où une Maison de céramique se déciderait à exécuter en série, un appareil de ce genre, son prix de revient serait certainement très bas. Les verreries pourraient, également, fabriquer des flacons, de différentes tailles, percés à l'endroit voulu, qu'on pourrait utiliser avec une cuve appropriée.

Quelle que soit la solution adoptée, on a soin de disposer, au fond du générateur, un lit de matières inattaquables aux acides : graviers siliceux, débris de verre, etc., jusqu'à un niveau légèrement supérieur à celui des orifices destinés à la circulation du liquide réactif. Le produit à attaquer, zinc, sulfure de fer, carbonate de calcium, carbure de calcium, etc., prend place au-dessus et achève de remplir le récipient.

Enfin, le goulot du flacon est muni d'un bouchon en caoutchouc, à un trou, auquel est adapté le robinet de dégagement. Ce robinet peut être en verre, ou, de préférence, en ébonite, pour éviter la fragilité.

La cuve C, en verre, en bois doublé de plomb, ou en céramique, est munie à la partie inférieure, d'une tubulure, à laquelle s'adapte un robinet de vidange. Dans la plupart des cas, il y a intérêt à surélever le flacon générateur au-dessus du fond de la cuve, à l'aide d'un tasseau en brique, ou en céramique T. Ce dispositif permet, évidemment, au liquide réactif usé, de se rassembler au fond du récipient.

Un couvercle peut, on l'a dit, compléter l'appareil, de façon à éviter le dégagement des vapeurs acides dans le cas où un acide volatil, comme l'acide chlorhydrique, constitue le liquide d'attaque. Pour un appareil en céramique, il serait facile de prévoir des gorges circulaires, autour du goulot du générateur et aux bords de la cuve. On aurait, ainsi, une fermeture hermétique; mais, il faudrait alors prévoir, aussi, une tubulure supplémentaire pour la rentrée de l'air.

Le nettoyage de l'appareil s'effectue très aisément. Il suffit, après avoir enlevé le générateur de la cuve, de le déboucher et de le placer sous un robinet largement ouvert. Le courant d'eau entraine

rapidement, à travers les orifices de circulation, les déchets de la réaction qui n'ont pas été normalement éliminés.

Cet appareil a donné d'excellents résultats, tout particulièrement, comme générateur de H^2S, dont la production est si ennuyeuse, dans les laboratoires d'enseignement.

Il alimente, alors, une rampe de distribution, constituée par un tube muni de tubulures latérales. Chacune de ces tubulures porte un tube de caoutchouc, soigneusement talqué, serré en un point, par un ressort en acier, dont l'extrémité libre est commandée par une poussette. Si l'on a soin de régler le jeu de la poussette, aussi serré que possible, il est possible de limiter le dégagement gazeux au strict nécessaire. On évite, ainsi, tout gaspillage.

(Laboratoires de Chimie de la Faculté des Sciences
et de l'Institut de Chimie de Toulouse, décembre 1925.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JANVIER 1926

Présidence de M. CH. MOUREU, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Pierre BILLON, René HAZARD, PAWRILOFF, A. TERENTJEFF, A. DUMANSKI, Jean FREYSS, M. MOIROND, Georges BALACEANO, Ribas MARQUÈS, Pereira da Silva MALAQUIAS, Charles HARNIST.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Pedro A. BERDOY, docteur en chimie, 318, calle Ayacucho, à Buenos-Ayres, présenté par MM. C. A. ABELEDO et V. DEULOFEU.

M. STÉMART, ingénieur aux Mines de Drancourt, à Hénin-Liétard, Pas-de-Calais, présenté par MM. L. BOISSELET et R. TRUFFAULT.

M. P. BRAUMAN, préparateur à la Sorbonne, 6, rue des Tournelles, Paris (6e) ;

M. P. B. SARKAR, 17, rue du Sommerard, Paris (5e) ;

présentés par MM. G. URBAIN et V. AUGER.

M. CHASSEVENT, préparateur à l'Ecole des Mines, présenté par MM. JOLIBOIS et SANFOURCHE.

M. Vladimir NJEGOVAN, professeur à la haute École technique de Zagreb, Tchécoslovaquie, présenté par MM. E. FOURNEAU et TIFFENEAU.

M. Alexis USPENSKY, professeur à l'Académie Agronomique de Moscou, présenté par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU.

Mlle Thérèse BARDON, licenciée ès sciences, 105, rue Jouffroy, à Paris, présentée par Mme RAMART et Mlle MONTAGNE.

M. ZIVY, professeur au Lycée Louis-le-Grand, 2, rue Pierre-Curie, à Paris, présenté par MM. MAUGUIN et Ch. MOUREU.

M. LAGRAVE, présenté par Mlle LÉVY et M. TIFFENEAU.

LE LABORATOIRE DE CHIMIE P. C. N., Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, présenté par MM. TIFFENEAU et R. MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Précis d'analyse chimique quantitative, de E. Barral (éditeur : J.-B. Baillière et fils).

Manuel du Chimiste de Laiterie, de F. Labarre (éditeurs : Gauthier-Villars et Cie).

Contribution à la connaissance du bois de pin maritime, thèse pour le doctorat d'Université de Jean Michaud.

La détermination colorimétrique de la concentration des ions hydrogène, de I. M. Koithoff (éditeurs : Gauthier-Villars et Cie).

Distillation et rectification des liquides industriels, de Charles Marillier (éditeur : Dunod).

Réduction graphique aux conditions normales des volumes gazeux en analyse chimique, de L. Feuillet et G. Chapas.

Un pli cacheté (n° 419) a été déposé par M. J. F. Durand, à la date du 29 décembre 1925.

Un pli cacheté (n° 420) a été déposé par M. Courtot, à la date du 22 janvier 1926.

Un pli cacheté (n° 421) a été déposé par MM. Fourneau et Tiffeneau, à la date du 22 janvier 1926.

M. Tiffeneau fait hommage à la Société du tome II de la *Correspondance de Gerhardt*, édité chez Masson, contenant les lettres échangées avec les savants français autres que Laurent : Cahours, Chancel, Dumas, Malaguti, Wurtz, etc. La correspondance avec Laurent avait fait l'objet d'un premier volume paru en 1919. Outre leur intérêt épisodique, ces lettres contiennent des documents d'une grande importance au point de vue de l'histoire de la chimie.

On y trouve exposées, dès leur gestation, les premières vues de Gerhardt sur la réforme des poids atomiques. On sait comment Gerhardt détermina expérimentalement la notion de molécule en recherchant dans un grand nombre de réactions les plus petites quantités de composés simples comme CO^2, H^2O, NH^3 qui se forment dans ces réactions. Il fixa ainsi les formules exactes de ces molécules qu'on écrivait alors C^2O^4 (voire même C^4O^4 en faisant $C = 6$), H^4O^2, N^2H^6, et il en déduisit le véritable poids atomique de C, de H et de N.

Les poids atomiques de Gerhardt, à l'exception de ceux des métaux polyvalents qui furent fixés par Cannizaro à la suite du travail de Wurtz sur le glycol, sont restés définitivement dans la science chimique. Il serait désirable que dans les traités français de chimie, le nom de Gerhardt soit mentionné non seulement à l'occasion de la détermination expérimentale des poids atomiques, mais encore à propos de la loi de l'unité de volume que Mendeleeff (*Principes de Chimie*, t. 1, p. 522) désignait sous le nom de loi d'Avrogado et Gerhardt et qui constituait pour Gerhardt la base de la doctrine unitaire.

On trouvera également dans le présent volume la correspondance échangée avec Chancel sur la question de l'éther. Gerhardt avait non seulement établi, dès 1845, la formule exacte de l'éther, mais encore précisé la présence dans ce composé de deux radicaux éthyle. Il appartint à Williamson d'en donner, en 1851, la démonstration expérimentale; mais, comme à la même époque Chancel était lui-même sur la question, Gerhardt orienta le travail de son

collègue de façon à lui permettre, grâce aux éthers-sels des acides bibasiques, d'arriver aux mêmes conclusions que le savant anglais.

C'est la même idée qui fut appliquée par Gerhardt dans sa découverte des anhydrides d'acide, exposée également dans une lettre à Chancel, découverte par laquelle Gerhardt montrait définitivement, comme il l'avait soutenu 10 ans auparavant, qu'il n'y a pas d'eau dans les acides et que si certains acides comme NO^3H (qu'on écrivait alors $N^2O^6H^2$ ou $N^2O^5.H^2O$) donnent un anhydride, c'est parce qu'il existe dans l'anhydride 2 radicaux acides, de sorte qu'en ramenant l'acide et l'anhydride correspondant au même volume de vapeur, l'un possède un poids moléculaire sensiblement double de l'autre.

Ce volume est complété par de courtes biographies de chacun des correspondants de Gerhardt ainsi que par des tables alphabétiques des auteurs cités et des substances chimiques mentionnées dans la correspondance.

M. Landrieu fait connaître les études thermométriques auxquelles il a procédé pour l'étalonnage des thermomètres destinés à la mesure de chaleurs de combustion.

Ces mesures sont faites à température initiale constante. Sur le thermomètre 2 points correspondant à 2 chaleurs de combustion différentes et connues (combustion d'un certain poids d'acide benzoïque standard) ont été fixés calorimétriquement. Entre ces deux points, séparés de 1°,200 environ, on a procédé au calibrage de la tige.

Les températures finales correspondant à la combustion des différents corps étudiés se trouvent placées entre ces deux points, et l'on en déduit la chaleur de combustion par une formule simple.

L'erreur que comporte l'emploi de ce procédé a été étudiée. Elle est un peu plus élevée que celle que comporte l'étalonnage simple (avec détermination d'un seul point), si l'on suppose un thermomètre parfaitement gradué et une capacité calorifique du calorimètre constante. Mais ces deux conditions n'étant généralement pas réalisées, le procédé indiqué offre sur l'autre un avantage certain.

Recherches stéréochimiques dans la série du styrolène : les ω-éthoxystyrolènes.

MM. Ch. Dufraisse et R. Chaux ont essayé de préparer les deux isomères stéréochimiques correspondant à la formule $C^6H^5-CH=CHOC^2H^5$.

Ils soulignent, à ce propos, l'intérêt que présente au point de vue théorique l'obtention d'isomères éthyléniques, liquides à la température ordinaire, mais présentant la seule véritable garantie de pureté, c'est-à-dire un point de fusion défini.

Ils ont appliqué aux ω-éthoxystyrolènes la méthode qui avait réussi à l'un d'eux pour isoler les ω-bromostyrolènes stéréoisomériques : obtention d'un mélange contenant l'un des isomères en proportion suffisante pour qu'une cristallisation se produise par refroidissement intense, puis extraction des cristaux et purification à basse température dans un solvant approprié. Le dispositif et la

technique qui permettent de réussir cette opération, presque aussi commodément qu'une cristallisation à la température ordinaire, ont été précédemment décrits (*Ann. de Chimie* (9), t. **17**, p. 165; 1922.

Voici les principaux résultats obtenus : 1° Les produit obtenus auparavant et décrits par divers savants sous le nom d'ω-éthoxy-styrolènes n'ont pas pu être des espèces chimiques pures, mais des mélanges.

2° L'un des deux isomères prévus par la théorie a été isolé à l'état pur et désigné sous le nom de corps A. Deux méthodes, qui sont nouvelles, permettent d'accéder à ce produit : *a)* enlèvement d'alcool à l'acétal de l'ald. phénylacétique $C^6H^5-CH^2-CH(OC^2H^5)^2$, *b)* scission, sous l'influence des alcalis, de l'α-éthoxybenzoylacétophénone $C^6H^5-CH=C(OC^2H^5)-CO-C^6H^5 \xrightarrow{KOH} C^6H^5-CH=CHOC^2H^5 + C^6H^5-CO^2K$. L'isomère A ést un liquide d'odeur aromatique, fondant de —1° à 0°. Son oxydabilité à l'air est telle qu'il eût été difficile de le préparer sans l'emploi des *antioxygènes*.

3° L'étude des produits préparés auparavant par divers savants et principalement celui préparé suivant la technique de Ch. Moureu montre que l'on y trouve l'isomère B en proportions prépondérantes, mais la présence de quelques impuretés non séparables par distillation et aussi d'isomère A empêche d'amener le liquide à cristallisation, et, par conséquent, d'en extraire l'isomère B à l'état pur.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

A la suite de cette communication, une discussion a lieu à laquelle prend part M. Delépine.

Pouvoir catalytique des corps adsorbés.

M. André Charriou expose qu'il a étudié systématiquement les variations du pouvoir catalytique de l'alumine sur laquelle avait été préalablement fixées, par adsorption, de petites quantités d'autres matières.

Ces expériences ont porté sur la décomposition de l'éther par la chaleur; l'appareil, à volume constant, employé, portait un manomètre en verre à déformation élastique; la mesure de la pression dans l'appareil, connaissant la pression initiale de la vapeur d'éther, donnait, en fonction du temps, la proportion d'éther décomposé.

Il a démontré que les catalyseurs voient leur activité notablement modifiée par l'adsorption de corps étrangers; plus les quantités adsorbées sont importantes, plus le pouvoir catalytique se rapproche de celui propre au corps adsorbé, ce dernier masquant les propriétés de l'adsorbant.

Il a expliqué, ainsi, pourquoi le pouvoir catalytique de certaines substances peut varier avec leur mode de préparation, ainsi que l'action de certains « poisons » qui, adsorbés, recouvrent toute la surface du catalyseur et dissimulent par suite les propriétés catalytiques de ce dernier.

A la suite de cette communication un échange de vues à lieu entre l'auteur et M. Dubrisay.

Sur un broyeur à glace, à l'usage des laboratoires.

M. l'abbé L. PALFRAY expose que l'appareil préconisé est une application de la méthode classique du rabot, qui, comme on le sait, produit une véritable pulvérisation de la glace. C'est le *coupe-racines,* utilisé comme tel dans le matériel agricole. On peut le considérer comme un rabot rotatif à lames multiples. L'emploi en est extrêmement facile. Le débit, même avec un petit modèle. pourrait facilement être d'une centaine de kilos à l'heure.

SÉANCE DU VENDREDI 12 FÉVRIER 1926.

Présidence de MM. Ch. MOUREU et G. URBAIN, *présidents.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Pedro A. BERDOY, STÉMART, P. BRAUMAN, P. B. SARKAR, CHASSEVENT, Vladimir NJEGOVAN, Alexis UPENSKY, ZIVY, LAGRAVE, Mlle Thérèsé BARDON, LE LABORATOIDE DE CHIMIE P. C. N.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. G. LUNDE, Institut minéralogique de l'Université d'Oslo, Norvège, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Jan Jacob RUTGERS, ingénieur-chimiste, 207, boulevard Raspail, Paris (XIVe), présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Paul GROH, chef des travaux à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg, 2, rue Gœthe, présenté par MM. CORNEC et HACKSPILL.

M. Juan Raul HOSTEIN, étudiant en chimie, Esmeralda 827, à Buenos-Ayres, présenté par MM. C. ABELEDO et V. DEULOFEU.

Mlle Y. de SCHUTTENBACH, préparateur à l'Ecole Normale Supérieure de Sèvres (Seine-et-Oise).

M. Jean MILIOTIS, licencié ès sciences, 70, rue d'Angoulême, Paris (XIe).

M. Roger BARRÉ, pharmacien et licencié ès sciences de l'Université de Montréal (Canada), Commissariat canadien, 17, boulevard des Capucines, Paris.

M. Nicolas MAXIM, licencié ès sciences, 17, rue Lacépède, Paris.

M. Ahmed LABIB, licencié ès sciences, Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne, Paris,

présentés par Mme RAMART et Mlle MONTAGNE.

MM. Charles PRÉVOST et Albert KIRRMANN, agrégés préparateurs à l'Ecole Normale supérieure, présentés par MM. LESPIEAU et FAILLEBIN.

M. René WURMSER, Dr ès sciences, préparateur au Collège de France.

M. René AUDUBERT, Dr ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences,

présentés par MM. V. AUGER et G. URBAIN.

M. R. LYCLÉN, Dr ès sciences, Laboratoire de l'Université, 5, Nikolaigatan, à Helsingfors, Finlande, présenté par Mme RAMART et Mlle WOLF.

Mlle Thérèse FRANÇOIS, présentée par MM. Ch. MOUREU et Em. ANDRÉ.

M. Pierre BEZANÇON, ingénieur chimiste E. P. C. I., licencié ès sciences physiques, 72, avenue J.-B.-Clément, à Boulogne-sur-Seine.

M. Henri COULONG, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, 52, rue Gay-Lussac, Paris (Ve).

M. Marcel FRUC, ingénieur chimiste, 104, rue de Grenelle, Paris (VIIe).

M. Jean LEFRANCQ. ingénieur chimiste C. P. C. I, 28, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris (XIVe),

présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

M. Henri BLANCHON, ingénieur chimiste, Laboratoire de Chimie générale, 67, rue Pasteur, à Lyon.

M. Georges MINGASSOU, ingénieur chimiste, licencié ès sciences, Laboratoire de Chimie générale, 67, rue Pasteur, à Lyon.

M. Gabriel SIMONIN, ingénieur chimiste, 28, rue Bellecordière, à Lyon,

présentés par MM. GRIGNARD et DŒUVRE.

M. John Reader HOSKING, bachelier of Science, chemical research student at Auckland University, 24, Sefton Street, Wadestown, Welluyton, New-Zealand, présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M. Antonin HONNELAITRE, ingénieur chimiste I. C. N., Dr de l'Université de Nancy, 18, rue Mesnil, Paris (XVIe), présenté par MM. GUNTZ et BENOIT.

M. Carlos M. ALBIZZATTI, chimiste, calle 4, n° 1067 à la Plata, République Argentine, présenté par MM. ABELEDO et V. DEULOFEU.

MM. René BOUSSET, 6, rue Déglin, à Nancy; Pierre PEIGNIER, 40, rue de l'Orme, à Malzéville; M. Pierre ANZIANI, 21, rue du Sergent-Blandau, à Nancy, Jean MANTA, 96, rue de Strasbourg, à Nancy,

présentés par MM. GUNTZ et FOURNEAU.

M. Ferdinand Louis HEINZ, préparateur à l'Ecole polytechnique, 20, rue de la Liberté, Paris (XIVe), présenté par MM. DARZENS et R. MARQUIS.

L'INSTITUT DU PIN, présenté par MM. G. DUPONT et R. MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude des réactions de déplacement des métaux, thèse de doctorat, de Jean Barlot.

Contribution à l'étude des résinates industriels, thèse pour le doctorat d'Université, de Roger Uzac.

Marine piling investigations, publication du National research Council. Washington.

Geochemische Verteilungsgesetze der elemente, de V. M. Goldschmidt.

Die Krystallstruktur naturlicher und synthetischer oxyde von uran, thorium und cerium, de Goldschmidt et Thomassen.

Der Stoffwechsel der Erde, de V. M. Goldschmidt.

Studien in der Gallensaürereihe, de G. Lunde.

El método Fabre para extraccion de alcaloïdes, de L. Rossi et R. Lobo.

Studies on Campher Oils, de Kashìni Ono.

Reconocimiento de perborato en presencia de borato, de L. Rossi.

Potenziali di electrodi eterogenei, de E. Denina.

M. Ch. Moureu, président sortant, prononce les paroles suivantes :

Mes Chers Collègues,

Au moment où je vais reprendre parmi vous ma place habituelle, je ressens une vive émotion. Emotion faite d'affectueuse gratitude pour votre constante sympathie, de fierté pour l'honneur insigne d'une longue présidence; faite du souvenir, si riche de nouvelles espérances, de nos communs et fructueux efforts; faite, enfin, du sentiment que j'éprouve d'un attachement plus profond que jamais à notre grande Société chimique, foyer central de la Chimie française, dont je suis les travaux avec assiduité depuis 35 ans, et dont la vie, je puis le dire aujourd hui a toujours réagi directement par nos réunions bimensuelles, sur ma propre existence.

Du fond du cœur je vous remercie de m'avoir témoigné tant de confiance. Si ma reconnaissance va à vous tous, à vous, jeunes débutants dans la carrière, par qui nos séances ont été si vivantes, comme à vous, les aînés et les vétérans, qui, demain, leur transmettrez le flambeau, je tiens à en offrir surtout l'assurance anx membres des trois Bureaux et des trois Conseils qui m'ont successivement prêté un concours aussi efficace qu'il fut amical et dévoué, et, plus particulièrement encore, à ceux qui furent mes deux collaborateurs principaux; notre très distingué secrétaire général, mon ami bien cher et deux fois compatriote Ernest Fourneau, dont vous connaissez les initiatives hardies et vraiment heureuses pour le développement de la Société, et le Rédacteur en chef de notre *Bulletin*, M. Raymond Marquis, dont nous apprécions à sa valeur, sans parler d'un dévouement dès longtemps éprouvé, cette solide et large érudition qui lui permet de diriger avec succès une publication dont le prestige grandit de jour en jour dans les milieux scientifiques de tous les pays du monde.

Et maintenant, mes chers Collègues, vous étonnerai-je si j'ajoute que je suis parfaitement heureux d'avoir pour successeur à ce fauteuil, par l'effet de l'unanimité de vos suffrages, mon vieux camarade, mon éminent confrère et ami Georges Urbain, dont la grande autorité, au delà comme à l'intérieur de nos frontières, sera pour la Société chimique un réel surcroît de force, et qui, sans nul

doute, saura la conduire d'une main sûre vers ses plus glorieuses destinées.

Mon cher Urbain, je vous prie de venir prendre ma place, et je vous serre cordialement la main.

M. G. URBAIN prend la présidence et prononce l'allocution suivante :

Mon cher Président,

Mes chers Collègues.

Je vous remercie, mon cher Moureu, des paroles très amicales et très flatteuses que vous venez de dire à mon sujet; et vous, mes chers collègues, du grand honneur que vous m'avez fait en me désignant unanimement pour présider vos séances.

Je ferai de mon mieux, mais vous perdez au change. Les belles qualités et la grande autorité de mon ami Moureu me manquent. Je ne suis guère qu'un débutant comme président de Sociétés savantes. Il y a longtemps déjà, j'ai présidé, il est vrai, la Société de Chimie physique qui venait d'être fondée; mais nous étions là tous très jeunes, ce qui n'est pas ici absolument le cas. Je ne saurais remplacer auprès de vous mon éminent prédécesseur et ami. Ce qui me rassure un peu, c'est que je pourrai toujours recourir aux lumières de notre dévoué et très savant Secrétaire général, M. Fourneau, et à celles de notre très distingué Chef de la Rédaction, M. Marquis. Entre eux, je ne saurais être longtemps embarrassé. Ils me souffleront ce qu'il faut dire : et je suis certain que vous serez indulgents.

J'ai eu l'heureuse fortune de connaître, en ma jeunesse, la plupart des fondateurs de la Société chimique. Plusieurs d'entre eux furent mes maîtres, et tous ont traité en ami l'obscur débutant que j'étais.

Vous savez que la Société chimique a été fondée pour soutenir l'atomisme dans sa lutte contre les anciens équivalents. D'un côté, Würtz et ses élèves. Ceux-ci étaient alors jeunes, et ceux d'entre eux qui devinrent illustres, le furent beaucoup plus tard. De l'autre côté, Berthelot, Frémy, Sainte-Claire Deville et presque tout ce qu'il y avait dans la chimie de personnalités notoires.

La lutte paraissait inégale. Cependant les jeunes ont triomphé. C'est qu'en science — et même ailleurs — les idées nouvelles réussissent toujours quand elles sont fécondes. On ne savait pas encore cela à cette époque. Nous l'avons appris depuis et nous ne l'oublierons pas.

La Société chimique a donc mené le bon combat. Avec la stéréochimie, notre ami A. J. Lebel a assuré le succès définitif de l'atomisme auquel nous devons l'admirable développement de la Chimie organique actuelle. Notre Société a bien mérité de la Science, et elle peut être fière de ses états de services.

Durant une longue période, elle a représenté, en France, toute la science chimique, et elle assuma la mission de catalyser les jeunes énergies. Depuis, d'autres Sociétés chimiques se sont créées. D'abord, en 1908, la Société de Chimie physique; puis, en 1914, la Société de biologie; et enfin la Société de Chimie industrielle.

Ces créations n'ont porté à la Société Chimique qu'une atteinte apparente, car elles n'ont pas restreint tout à fait son activité à la seule chimie pure.

Il était inévitable, et même nécessaire, de fonder des Sociétés nouvelles. D'une part, la science chimique était devenue trop vaste pour qu'une Société unique puisse satisfaire, en France, à toutes ses exigences. D'autre part, les Sociétés nouvelles réunissaient des spécialistes animés de préoccupations communes qui ne pouvaient passionner la Société chimique tout entière. Enfin, chacune d'elles se proposait le développement d'une science comportant des éléments étrangers à la Chimie elle-même.

A la Société de Chimie physique, la physique devait être le pivot des idées. La physiologie devait être la préoccupation dominante de la Société de chimie biologique. L'industrie devait être le point de vue capital de la Société de Chimie industrielle.

Ces sciences envahissantes ne pouvaient recevoir à la Société chimique l'hospitalité qui convenait à leur développement. Mais déjà, les Sociétés nouvelles ont un peu vieilli. Leur vie est aujourd'hui comparable à celle de notre Société même. Nous nous félicitons d'entretenir avec elles d'excellents rapports.

Elles savent, et elles admettent avec bonne grâce, que la Société chimique ne saurait se désintéresser des problèmes qu'elles traitent. A cet égard, il ne peut y avoir de double emploi, parce que les points de vue ne sont pas les mêmes. La Société chimique ne pourrait se borner, en ce qui les concerne, à publier de courts extraits dans son *Bulletin*. Il est nécessaire que les questions de chimie physique, biologique et industrielle lui soient présentées, non pas d'une façon spéciale et fragmentaire — ce qui est l'affaire des Sociétés particulières — mais d'une façon générale et aussi complète que possible. Nous les accueillerons avec plaisir et reconnaissance, soit sous forme de conférences, soit sous forme de communications. Elles contribueront grandement à l'instruction de tous ceux dont l'activité est absorbée par la chimie pure, et qui, à notre époque, n'ont plus le loisir d'entreprendre des besognes d'érudition relatives à des questions extérieures à la science qu'ils cultivent.

Méthode de dosage des gaz colorés fondée sur l'emploi de la pile photoélectrique, et son application au cas des vapeurs nitreuses.

Pour déterminer instantanément le titre en peroxyde d'azote de divers mélanges gazeux, composés d'air et de vapeurs nitreuses à faible concentration, MM. Copaux père et fils, ont fait l'essai de la pile photoélectrique, employée comme photomètre d'absorption. Leur expérience a consisté à faire circuler des mélanges synthétiques d'air et de bioxyde d'azote dans un tube de 10 cm. de long, fermé par des glaces sensiblement parallèles et interposé entre une lampe de 50 bougies environ et la pile photoélectrique, munie de ses accessoires ordinaires, galvanomètre sensible et batterie légère donnant un potentiel accélérateur de 120 volts. La lumière était sensiblement monochromatisée par un écran de verre bleu, pour accroître la sensibilité relative de la mesure, en n'admettant dans

l'appareil que les radiations absorbables par le corps à doser. On traçait alors la courbe des déviations galvanométriques en fonction de la teneur en NO^2, déterminée chimiquement sur un échantillon de gaz, prélevé au moment de la lecture.

Il est nécessaire de disposer d'une source lumineuse bien constante. A cette condition l'approximation est très satisfaisante; par exemple, sur une teneur de 0,2 0/0 en NO^2, on appréciera des variations de 0,02 0/0.

Si l'on calcule à partir de la courbe précédente, le coefficient d'absorption défini par la loi de Berr, $K = \frac{1}{Cl} \text{Lg} \frac{J_0}{J}$, on constate qu'il augmente beaucoup, aux approches de la concentration nulle, alors qu'il devrait rester constant, si le corps était normal. Cela prouve qu'aux grandes dilutions, la dissociation du peroxyde d'azote devient très sensible aux changements de la pression partielle et que le peroxyde s'enrichit en substance colorée, la seule que mesure la pile. Tout cela est d'accord avec la formule de l'équilibre $N^2O^4 \rightleftarrows 2\ NO^2$ et avec l'hypothèse classique qui attribue à la seule forme NO^2 la coloration du peroxyde d'azote.

A la suite de cette communication, un échange de vues a lieu entre l'auteur et MM. Urbain, Olmer, Dubrisay.

Purification électrolytique des précipités.

M. André Charriou a observé que si l'on soumet un corps insoluble, ayant adsorbé un corps soluble, à l'influence d'un courant électrique continu, le corps adsorbé passe complètement en solution et, ses ions venant se rassembler autour des électrodes de signe contraire à la charge électrique qu'ils portent, il est entièrement séparé du corps solide.

Le courant électrique enlevant le corps adsorbé au fur et à mesure de sa dissolution agit comme un lavage avec un volume d'eau infini. L'auteur a déduit de ces propriétés une méthode de purification rapide et complète des précipités.

Ainsi, par exemple, en faisant passer un courant continu dans un sens ou dans un autre, à travers un creuset de Gooch, on élimine complètement en quelques minutes et avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, les acides ou les bases adsorbés. Si les corps adsorbés ne sont pas solubles dans l'eau, il est nécessaire de remplacer l'eau par une solution d'un solvant approprié.

MM. Copaux, Urbain, Dubrisay, Duchu, posent à l'auteur diverses questions.

Le rôle de la vapeur d'eau dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique.

M. Cathala expose la théorie proposée par M. R. Norrish au meeting d'Oxford de la Faraday Society, en octobre dernier (*Chem. Soc.*, 1926, t. **127**, p. 2316). Dans cette théorie, l'action catalytique de

la vapeur d'eau s'exercerait sur la réaction photochimique primaire de décomposition des molécules de chlore en atomes, par la formation à la surface humide du verre d'un complexe d'eau et de chlore plus sensible à la lumière.

M. Cathala montre que cette théorie, dont les bases reposent sur des hypothèses discutables, est en désaccord complet avec les faits.

M. Cathala répond ensuite à certaines objections faites par M. Norrish à la théorie qu'il a récemment proposée pour la photosynthèse (*C. R.*, t. **181**, p. 33; 1923. *J. chim. phys.*, t. **23**, p. 78; 1926). Il montre que ces objections sont basées sur une erreur dans l'interprétation des faits. Le maximum atteint dans l'action catalytique de l'eau, lorsque la pression croît, ne se trouve pas à 10^{-5} mm. de pression comme le croit M. Norrish, ni même au voisinage de 10^{-3}, comme on le croyait à la suite des expériences de Bodenstein ; la présence d'oxygène fausse en effet ces expériences et M. Cathala montre que le maximum doit se trouver au voisinage de 0,1 mm., fait en accord avec sa propre théorie.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1925.

Présidence de M. GRIGNARD, *président.*

Sur quelques complexes du chrome avec le glycocolle et l'asparagine.

MM. G. FLORENCE et E. COUTURE exposent ce qui suit :

Dès 1912, MM. Hugounenq et Morel ont signalé (*C. R.*, t. **154**, p. 119) que l'oxyde de chrome, fraîchement précipité des sels violets, se dissolvait dans des solutions concentrées de glycocolle en donnant naissance à deux corps bien cristallisés, peu solubles, l'un rouge, l'autre violet.

Les auteurs ont repris l'étude de ces corps et l'ont étendue aux complexes que fournit l'asparagine avec l'oxyde de chrome.

1° *Complexes du glycocolle.*

a) Corps violet.

Il correspond dans la classification de Werner à un corps de la série purpurée :

$$\left[Cr \begin{matrix}(H^2O)^2\\ Am^4\end{matrix}\right] \qquad \left[Cr \begin{matrix}(H^2O)^2\\ (C^2H^5NO^2)^4\end{matrix}\right]$$

b) Corps rouge.

Il correspond dans la même classification de Werner à un corps de la série rhodoso :

$$\left[\begin{array}{cccc} & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{Am})^3 \\ \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \\ & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{Am})^3 \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{cccc} & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^2H^5NO^2})^3 \\ \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \\ & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^2H^5NO^2})^3 \end{array}\right]$$

Ce qui confirme cette analogie, c'est la possibilité d'obtention de complexes du chrome avec le glycocolle par la méthode de Jörgensen en faisant réagir le chlorure chromeux sur le glycocolle.

Le corps obtenu appartient à la série roséo-purpuréo-chromique :

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{array}{l} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{H^2O} \\ \mathrm{Am^4} \end{array}\right] 2\mathrm{H^2O} \qquad \left[\mathrm{Cr}\begin{array}{l} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{H^2O} \\ (\mathrm{C^2H^5NO^2})^4 \end{array}\right] 2\mathrm{H^2O}$$

2° *Complexes de l'asparagine.*

L'asparagine réagit de même sur l'oxyde de chrome en donnant naissance à un corps rose formé de fines aiguilles et à un corps violet.

Ce corps peut être obtenu en passant par le composé intermédiaire pyridique $\left[\mathrm{Cr}\begin{smallmatrix}\mathrm{Py^3}\\ \mathrm{Cl^3}\end{smallmatrix}\right]$ qu'a employé Pfeiffer pour obtenir les complexes du chrome avec l'éthylène-diamine.

Le corps rose appartient à la série rhodoso chromique de Werner, sa forme serait :

$$\left[\begin{array}{cccc} & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^4H^8N^2O^3})^3 \\ \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \\ & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^4H^8N^2O^3})^3 \end{array}\right]$$

Ce corps s'hydrate par une longue ébullition avec l'eau en donnant naissance au corps violet :

$$\left[\begin{array}{cccc} & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^4H^8N^2O^3})^3 \\ \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \\ & \mathrm{Cr} & & (\mathrm{C^4H^8N^2O^3})^3 \end{array}\right] 2\mathrm{H^2O}$$

Cette propriété que présentent les acides aminés de former des complexes avec l'oxyde de chrome, en donnant des corps très stables, joue certainement un grand rôle dans le tannage au chrome.

MM. A. Seyewetz et H. Tatu ont repris l'étude de la préparation du chlorure plombico-ammoniacal, décrite antérieurement par Seyewetz et Trawitz, dans le but de remplacer le persulfate d'ammoniaque, employé par ces auteurs, par d'autres oxydants. C'est l'acide nitrique à 48° B^{é}, qui leur a donné les meilleurs résultats,

mais avec un rendement un peu inférieur à celui obtenu avec le persulfate d'ammoniaque.

Ils sont arrivés à stabiliser ce composé et à rendre son utilisation pratique, soit comme source de chlore naissant, soit pour produire de l'oxygène naissant sous forme de PbO^2.

Les auteurs indiquent également le résultat de leur étude de la décomposition du chlorure plombico-ammoniacal par l'eau, en fixant les limites de concentration entre lesquelles il y a soit formation de PbO^2 naissant, soit au contraire production de $PbCl^2$ et dégagement de composés chlorés.

Ils signalent enfin que ces deux décompositions peuvent être arrêtées par l'acide chlorhydrique, ainsi que par l'acide phosphorique, qui, suivant la concentration, peuvent empêcher partiellement ou totalement la décomposition des solutions.

Action de l'acide aminoacétique sur l'éther cupracétylacétique.

MM. A. Morel, I. Bay, M. Chambon et P. Dubbost, exposent qu'ayant constaté à la suite d'addition à du bouillon de viande peptoné pour cultures microbiennes de ce composé cuprique, une solubilisation du métal dans le milieu, ils ont pensé à attribuer celle-ci à une action des corps azotés, en particulier des amino-acides.

Ils ont vérifié que le plus simple d'entre eux, le glycocolle, réagit rapidement sur une suspension aqueuse de cupracétylacétate d'éthyle, en donnant une solution bleu céleste, d'où se déposent des cristaux qui, après lavage à l'alcool et recristallisation dans l'eau bouillante, se comportent comme le complexe interne, désigné sous le nom de glycocollate de cuivre. Ceci démontre que l'acide aminoacétique, dont Ley (*D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 355) a étudié le mode d'action sur l'acétate de cuivre, attaque la combinaison cuprique de l'éther acétylacétique. Comme celle-ci peut être obtenue par action de l'éther β-cétonique sur l'acétate de cuivre, soit à sec au sein du chloroforme, soit en milieux aqueux, il ressort de ces considérations que l'on peut admettre, en ce qui concerne l'ordre d'affinité croissante pour le cuivre, la disposition suivante : acide acétique, éther acétylacétique, acide aminoacétique.

Les auteurs poursuivent des recherches pour tâcher d'interpréter avec plus de précision les mécanismes de ces réactions, en les cherchant soit dans une différence de degré de dissociation électrolytique et hydrolytique, invoquée par Ley dans son étude de l'action de quelques aminoacides sur les acétates, soit dans une prédominance de l'affinité pour le métal de certains groupements d'atomes avec lesquels il donnerait des complexes internes, dans la formule de qui l'on ferait figurer :

$$\left[\begin{array}{ccc} O = C & — & O \\ | & & | \\ R & — & N\text{-}Me \\ & & \| \\ & & H^2 \end{array}\right]$$

Séance du 15 janvier 1926.

Présidence de M. Grignard, président.

Sur la présence de l'isopulégone dans une essence de menthe Pouliot.

MM. Grignard et Savard exposent ce qui suit :

Dans une étude antérieure (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, p. 1116) l'ozonisation avait indiqué que la pulégone extraite par distillation de l'essence de menthe Pouliot contient 15 à 18 0/0 d'isopnlégone.

Quand on agite la pulégone avec le bisulfite, l'isopulégone reste dans les eaux-mères de la combinaison bisulfitique et peut être isolée. Cette isopulégone naturelle bout à 78° sous 5 mm.; elle est fortement dextrogyre, taudis que l'isopulégone préparée par Harries et Rœder (*D. ch. G.*, 1899, p. 3357) est lévogyre, elle possède les constantes suivantes :

$n_D^{14} = 1,46332$ $D_4^{14} = 0,9097$ $[\alpha_D] = +34°2'$

R_m trouvée : 46,05 R_m calculée : 45,82

Semicarbazone P.F. 172° ; bromhydrate P.F. 48°

L'ozonisation donne 100 0/0 de forme α.

La pulégone provenant de la décomposition de la combinaison bisulfitique est au contraire formée de forme β pure.

La présence de l'isopulégone explique les différences constatées entre les constantes de la pulégone de distillation et celles de la pulégone de combinaison bisulfitique.

L'énol déjà préparé (*C. R.*, 1924, p. 1573) à partir de la pulégone de distillation contient 15 à 18 0/0 de forme iso car la réaction de Grignard ne modifie pas la proportion des formes en présence.

L'énol α pur obtenu à partir de l'isopulégone naturelle possède les constantes suivantes :

$Eb_6 = 80\text{-}81°$ $n_D^{14} = 1,46732$ $D_4^{14} = 0,8965$

R_m trouvée : 47.25 R_m calculée : 46.76

L'énol β pur obtenu à partir de la pulégone régénérée de la combinaison bisulfitique possède les constantes suivantes :

$Eb_6 = 85\text{-}86°$ $n_D^{13} = 1,48312$ $D_4^{13} = 0,9160$ $[\alpha]_D = 24°,6$ (dans le toluène)

R_m trouvée : 47,40 R_m calculée : 46,76

L'énol à 15 0/0 de forme α (iso) avait pour constantes :

$Eb_4 = 79\text{-}81°$ $n_D^{16} = 1,47690$ $D_4^{16} = 0,9087$

R_m trouvée : 47,25

Il apparaît bien qu'il est un mélange des deux autres.

MM. Grignard et Muret font part des résultats obtenus par l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle.

Antérieurement, M. Grignard avait montré (*C. R.*, 1919, p. 17) que sous l'action de l'oxyde de méthyle, il y avait coupure de la molécule de chlorure de pyrosulfuryle et fixation d'une molécule d'oxyde de méthyle, donnant ainsi deux molécules de chlorosulfate de méthyle, selon l'équation (1) $S^2O^5Cl^2 + (CH^3)^2O = 2Cl.SO^2.OCH^3$. Par l'action prolongée de l'oxyde de méthyle, il s'était formé des cristaux très instables dont la formation avait été attribuée à la fixation d'une nouvelle molécule d'oxyde de méthyle sur chlorosulfate de méthyle déjà formé, donnant ainsi la chlorhydrine triméthyl-orthosulfurique.

$$Cl\text{-}SO^2\text{-}OCH^3 + (CH^3)^2O = Cl\text{-}SO \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

Cette chlorhydrine serait d'un grand intérêt théorique car elle montrerait l'existence même de l'acide orthosulfurique $SO \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$ **jusqu'ici inconnu.**

Les auteurs ont repris l'étude de ces deux réactions et ont vérifié la formation du corps $Cl\text{-}SO \equiv (OCH^3)^3$ avec un rendement pratique de 60 0/0, calculé en partant du chlorure de pyrosulfuryle.

Ils ont isolé les cristaux correspondants à ce corps et ont obtenu à l'analyse des chiffres satisfaisants :

Susceptibilité magnétique trouvée $K_m = -1006.10^{-7}$

— — calculée $K_m = -1031.10^{-7}$

pour la constitution : $Cl\text{-}SO \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$

L'oxyde de méthyle se fixe très difficilement sur le chlorosulfate de méthyle préalablement préparé, alors que sa réaction sur le chlorosulfate provenant de la coupure de chlorure de pyrosulfuryle est immédiate.

Cette particularité serait due à la présence, dans les produits de coupure, d'un chlorosulfate isomère qui résulterait directement de la formule de constitution du chlorure de pyrosulfuryle, proposée par les auteurs (*Bull. Soc. Ch.*, 1925, p. 492).

Le schéma de la réaction serait :

$$\begin{matrix} O{=}S\text{-}O\text{-}Cl \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ O{=}S\text{-}O\text{-}Cl \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ O \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \rightarrow 2 \left[O{=}S \begin{matrix} \diagup O\text{-}Cl \\ \diagdown O\text{-}CH^3 \end{matrix} \right]$$

(avec S tétravalent)

isomère du chlorosulfate ordinaire : $\begin{matrix} O & & Cl \\ & \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup & \\ & S & \\ & \diagup\!\!\diagup \; \diagdown & \\ O & & OCH^2 \end{matrix}$ (avec S hexavalent)

Ce chlorosulfate isomère serait susceptible de modifier sa constitution interne par migration de l'atome de Cl sur S pour donner le produit non saturé :

$$O{=}S{<}\begin{matrix}Cl \\ O- \\ OCH^3\end{matrix}$$

capable de fixer aisément $(CH^3)^2O$ pour donner la chlorhydrine triméthylorthosulfurique :

$$O{=}S{<}\begin{matrix}Cl \\ O- \\ OCH^3\end{matrix} + \begin{matrix}CH^3 \\ | \\ O{-}CH^3\end{matrix} \rightarrow O{-}S{<}\begin{matrix}Cl \\ OCH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^3\end{matrix}$$

et donner partiellement aussi du chlorosulfate de méthyle ordinaire par saturation de la double liaison ouverte (S–O–).

Les mesures de diamagnétisme semblent confirmer cette hypothèse en donnant pour ce composé intermédiaire une valeur de K_m voisine de -600.10^{-7}, alors que, pour la formule de constitution proposée, la théorie demanderait -575.10^{-7}.

Le Bureau pour l'année 1926 est ainsi constitué :

Président......... MM. Sisley.
Vice-Présidents... Poquillon et G. Florence.
Secrétaire......... Dœuvre.
Trésorier......... Roman.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1925.

Présidence de M. Guntz, *président.*

Dilatation des variétés de silice pure cristallisée.

MM. Travers et de Goloubinoff exposent ce qui suit :

Dans le but de déterminer qualitativement et *quantitativement* les constituants des briques silice, les auteurs ont été amenés à reprendre les dilatations des trois variétés cristallisées pures : quartz tridymite, cristobalite. Des expériences antérieures de MM. Le Châtelier et Braesco avaient déjà permis de construire les courbes de dilatation, mais ces auteurs n'avaient pas opéré sur des variétés pures, du moins pour la cristobalite et la tridymite.

Les résultats que nous avons obtenus sur les variétés *pures* s'écartent précisément d'une façon sensible de ceux trouvés antérieurement, surtout en ce qui concerne les *anomalies* de dilatation de chaque variété, anomalies pratiquement *instantanées* au chauffage du moins et *caractéristiques* de chaque variété.

Les mesures ont été faites avec l'analyseur thermique de M. Chevenard : l'échantillon thermométrique était en néopyros, et entourait l'éprouvette de dilatation à la façon d'un moufle.

Voici la valeur des anomalies de dilatation d'après les anciennes mesures et d'après les nôtres :

Elles sont rapportées à un échantillon de longueur 100 : $\left(100 \cdot \frac{\Delta L}{L}\right)$.

Variétés	M. Le Châteiler	Braesco	Nos expériences
Quartz.................	0,42	0,30	$0,27 \pm 0,02$
Cristobalite............	1,00	0,78	$1,05 \pm 0,01$
Tridymite............... (Somme des 2 anomalies à 115° et 145°)	0,18	0,20	$0,26 \pm 0,02$

Notre courbe de dilatation de la tridymite pure met de plus en évidence une nouvelle transformation, d'ailleurs *réversible*, à 440°, indiquée par un changement d'allure de la courbe.

De plus, au delà de 440°, celle-ci ne présente pas de maximum, contrairement à la courbe de M. Le Châtelier.

Les expériences out été faites jusqu'à 800° pour le quartz et la cristobalite, jusqu'à 1100° pour la tridymite.

Les lecteurs s'intéressant à cette question trouveront tous les détails de la préparation des échantillons, du tracé des courbes de dilatation, des applications aux briques silice, à la matière première, etc. dans un mémoire d'ensemble de la *Revue de métallurgie*, actuellement à l'impression.

MM. A. Guntz et F. Benoit publient des notes de laboratoire relatives d'une part au dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les cuivres industriels, d'autre part à l'analyse des réfractaires silico-alumineux.

Le dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans le cuivre est basé sur les faits suivants :

La solution cuivrique additionnée de chlorure ferrique est précipitée par l'ammoniaque en excès ; la totalité de l'arsenic et de l'antimoine est entraînée par l'oxyde de fer.

L'arsenic est séparé par distillation ; l'antimoine précipité par H^2S est titré au bromate.

Deux heures suffisent pour doser ces deux éléments dont la teneur moyenne est comprise entre 0,01 et 0,1 0/0.

MM. Guntz et Benoit montrent ensuite les difficultés auxquelles on se heurte lors de la mise en solution des réfractaires silico-alumineux par les désagrégeants habituels (fondants alcalins, bisulfates de potasse). La désagrégation à la potasse caustique en creuset de nickel donne rapidement de très bons résultats. Ce procédé peut aussi s'appliquer aux réfractaires très alumineux (corindite, bauxite).

Action de l'aldéhyde benzoïque sur les cyclohexanones.

Au nom de feu M. A. Haller et au sien, M. R. Cornubert communique la suite des recherches effectuées sur l'action de l'aldéhyde benzoïque sur des cyclohexanones sous l'influence de l'acide chlorhydrique. L'action inattendue de cette aldéhyde sur l'α.α'-diméthylcyclohexanone, conduisant à une substance à laquelle les auteurs accordent, au moins jusqu'à nouvel ordre, une constitution tétrahydropyronique par analogie avec des résultats acquis par Petrenko-Kritschenko et Vorländer, a engagé à examiner le comportement de cyclohexanones de moins en moins hydrogénées en α par rapport au carbonyle. Ils ont ainsi obtenu les résultats suivants :

La cyclohexanone (groupe CH^2-CO-CH^2) ne leur a fourni que la combinaison dibenzylidénique et des produits visqueux dont ils n'ont pu extraire d'autre matière cristallisée.

L'α-méthylcyclohexanone (groupe -CHR-CO-CH^2) leur a donné : *a*) sous l'influence de l'éthylate de sodium, la combinaison benzylidéniqne normale F. 60°. *b*) Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, cette même combinaison qui n'a pu être caractérisée qu'à l'état de semicarbazone F. 214-215° (c) et un dérivé de formule $C^{21}H^{22}O^2$ fondant à 120° (c) du type tétrahydropyronique.

L'α.α'-diméthylcyclohexanone (Eb. = 171° c) (groupe -CR^2-CO-CH^2) ne leur a donné que la combinaison benzylidénique F. 82-82°,5 (c) déjà isolée de la cétone pure par MM. v. Auwers et Krollpfeiffer en 1915.

L'α.α'-diméthylcyclohexanone (Eb. = 174° c) (groupe -CHR-CO-CHR-) a engendré une combinaison tétrahydropyronique F. 197-198° (c) (séance du 28 février 1925).

La triméthylcyclohexanone (groupe -CHR-CO-CH^2) n'a pu jusqu'à présent être obtenue à l'état de pureté. Force a donc été d'opérer sur des points d'ébullition respectifs 175-176° et 178-184° (c). On n'a pu isoler que les corps précédents fondant respectivement à 82°, et 197°. Il paraît vraisemblable d'admettre, au moins jusqu'à obtention de la cétone pure, que cette triméthylcyclohexanone ne réagit pas avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

La tétraméthylcyclohexanone (Eb. = 187-188° c.) (groupe -CR^2-CO-CR^2) comme il fallait s'y attendre, n'a pas réagi avec l'aldéhyde benzoïque.

La diméthylcyclohexanone d'alcoylation de point d'ébullition constant (171° c.), obtenue par la méthode à l'amidure de sodium donnant, dans les mêmes conditions, les trois corps sus-visés fondant respectivement à 82°, 120° et 197° est donc un mélange de diméthylcyclohexanone dissymétrique et de l'isomère symétrique, d'ailleurs particulièrement riche (80 0/0) en la première cétone, souillé encore d'un peu d'α-méthylcyclohexanone. L'action de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique permet donc la caractérisation simultanée de ces trois cétones même en présence d'un excès de diméthylcyclohexanone dissymétrique.

Les auteurs ont naturellement cherché à isoler cette α.α-diméthylcyclohexanone à l'état de pureté. Ils y sont parvenus en fractionnant la semicarbazone donnée par la diméthylcyclohexanone d'al-

coylation, celle de la cétone cherchée étant la moins soluble ; le rendement a été d'environ 30 0/0. Ils ont aussi régénéré cette cétone de sa combinaison benzylidénique mais jusqu'à présent avec un rendement de 5-10 0/0 seulement. Dans les deux cas la cétone ainsi isolée, qui n'avait encore été obtenue à l'état de pureté que par deux longues méthodes, celle d'Auwers et Lange (1914) et celle de Meerwein et Unkel (1910), a conduit à une semicarbazone fondant à 196° soit 202° (c.) et à une oxime fondant à 93,5-94° (c.).

S'appuyant sur ces résultats et sur des faits isolés obtenus par Wallach avec la tétrahydrocarvone, la carvénone et l'eucarvone, M. Cornubert effectue actuellement des recherches pour essayer de déterminer le degré de généralité de la formation des combinaisons tétrahydropyroniques chez les cétones cycliques contenant les groupes -CHR-CO-CH^2- et -CHR-CO-CHR'-; il les poursuit dans les séries cyclopentanique, cyclohexanique et cyclohexénique.

Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur les végétaux.

Au nom de M. H. Perrin, professeur à l'Ecole nationale des Eaux et Forêts et au sien, M. R. Cornubert fait part des premiers résultats acquis dans l'étude par eux entreprise de l'action de certains gaz industriels (chlore et acide chlorhydrique) sur des conifères et des feuillus dans le but de se rendre compte des dégâts causés à la végétation forestière par ces gaz. Cette première série d'essais intéresse les pins sylvestres, noirs et maritimes et ne concerne que des dommages aigus et non des dommages chroniques.

Les expériences réalisées jusqu'ici ont montré : 1° que le pin maritime présente une bien plus grande résistance aux gaz sus-visés que le pin sylvestre et que le pin noir ; 2° que le pin sylvestre est particulièrement sensible au chlore, l'action de celui-ci étant encore dangereuse à des concentrations pour lesquelles la perception olfactive est très douteuse et auxquelles le pin noir ne réagit plus ; 3° que l'attaque se manifeste d'abord par la pointe des aiguilles, comme l'ont observé déjà de nombreux auteurs, et se traduit extérieurement par la production graduelle d'une teinte jaune pouvant aller à l'orangé pour le chlore, bistre pour l'acide chlorhydrique, et séparée par une ligne de démarcation très nette de la partie de l'aiguille restée verte; ces teintes ne changent pas avec le temps lorsqu'on opère au laboratoire sur rameaux fraîchement coupés et évoluent toutes vers la teinte feuille morte lorsqu'on opère sur rameaux adhérant à des arbres en place ; 4° que cette action, plus violente en atmosphère humide, s'accompagne, en particulier avec l'acide chlorhydrique, d'une forte transpiration et d'uue accentuation de l'odeur résineuse ; 5° que presque toujours la pousse de l'année est plus sensible que les aiguilles d'un au, et que celles-ci, souvent plus sensibles que les aiguilles de deux ans.

Les auteurs retrouvent donc la sensibilité toute particulière du pin sylvestre remarquée par M. Doé sur le front de Champagne, côté français, en octobre 1915 (à cette époque, seuls les Allemands avaient effectué des émissions de chlore). Ayant eu par eux-mêmes l'occasion d'observer dans l'industrie l'action mortelle des gaz sus-

visés sur des conifères, ils ne peuvent souscrire sans certaines réserves à l'opinion émise par une Commission de la Société des Nations au sujet de l'action des gaz de combat sur la végétation (rapport de 1924 de la Commission temporaire mixte pour la réduction des Armements sur la guerre chimique), opinion ainsi conçue : « Il ne semble pas que la végétation soit atteinte par les gaz. Sur « les champs d'expérience ou dans leur voisinage immédiat, la « végétation, bien que soumise à une action répétée des gaz toxi- « ques, n'en porte aucune trace profonde. Dans l'épaisse forêt d'Ar- « gonne, saturée de gaz pendant la dernière période de guerre, la « végétation au printemps suivant montrait qu'elle n'avait pas « souffert ». Pour les auteurs, cette opinion n'est acceptable que si l'on considère le cas des arbres à feuilles annuelles parmi lesquels se rangent la quasi totalité des feuillus, et que si l'on n'envisage pas la possibilité d'actions militaires particulièrement prolongées précisément identiques à celles des usines dans la direction du vent dominant. Chez les arbres à feuilles persistantes, parmi lesquels se rangent presque tous les conifères, il faut noter qu'une atteinte générale des feuilles ou des aiguilles annihile les fonctions végétatives assurées par ces organes, qui, une fois détruits, ne se reconstituent que partiellement à la saison suivante de végétation (de 1/3 à 1/9). Il en résulte que les arbres à feuilles persistantes sont bien plus vulnérables que les arbres à feuilles caduques. Il faut ajouter d'ailleurs que la forêt d'Argonne est en quasi totalité composée d'essences feuillues.

Détermination potentiométrique de certains complexes.

M. Malaprade expose ce qui suit :

Nous avons indiqué, dans un travail antérieur, actuellement à l'impression au *Bulletin*, qu'une électrode constituée par un fil de platine ou de platine aurillé était suffisante pour titrer potentiométriquement les acides oxydants comme IO^3H, IO^6H^5, CrO^4H^2, etc.

Pour un p_H déterminé, le potentiel de cette électrode est fonction du pouvoir oxydant de la solution.

L'étude du potentiel d'une telle électrode plongeant dans uue solution d'un composé A, auquel on ajoute progressivement une solution d'un composé B ayant des propriétés oxydantes nettement plus fortes, peut permettre de voir si ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, et en particulier s'ils s'unissent pour donner un complexe dans les conditions de l'expérience ; il suffit pour cela que le pouvoir oxydant du corps B soit masqué dans le complexe.

Trois cas peuvent se présenter :

1° *Il ne se forme pas de complexe.* — Le potentiel atteint dès le début la valeur qu'il aurait si le corps le plus oxydant était seul. Si on représente le phénomène en portant les forces électromotrices en ordonnées et les volumes de la solution de B en abscisses, on obtient une courbe avec une tangente à l'origine pratiquement verticale. C'est le cas de la mannite et de l'acide iodique ; nous avons vérifié par voie chimique qu'il ne se produisait rien.

2° *Il se forme un complexe stable.* — Le potentiel croît beaucoup

moins vite que précédemment, et conserve une valeur bien inférieure à celle qui correspondrait au corps B seul ; mais dès que le corps B est en excès par rapport à la quantité correspondant à la formule du complexe, le potentiel croît brusquement, la courbe présente alors un point d'inflexion, dont la position permet de déterminer la composition du complexe en corps A et en corps B. C'est le cas de l'acide molybdique et de l'acide periodique, qui s'unissent pour donner des acides molybdo-periodiques. Ou obtient un seul point d'inflexion correspondant à l'acide $6MoO^4H^2.IO^6H^5$, dont les sels ont été préparés par Blomstrand (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **1**, 1892, p. 10).

La courbe reste sensiblement rectiligne après le point d'inflexion mais le potentiel reste nettement en dessous de la valeur correspondant à IO^6H^5 seul, ceci est probablement dû à la formation des acides $4MoO^4H^2.IO^6H^5$, puis $MoO^4H^2.IO^6H^5$, également décrits par Blomstrand, mais qui seraient partiellement dissociés en solution (voir le cas suivant).

3° *Il y a formation d'un complexe partiellement dissocié.* — L'allure de la courbe est intermédiaire entre celle des cas précédents, et on n'observe pas de point d'inflexion. C'est le cas de l'acide malique et de l'acide molybdique, de l'acide molybdique et du ferrocyanure de potassium.

Il faut remarquer que comme toutes les méthodes servant à étudier les complexes, cette méthode est loin d'être générale ; elle ne pourra donner des résultats qu'avec deux corps ayant dans les conditions de l'expérience des propriétés oxydantes nettement différentes.

SÉANCE DU 6 FÉVRIER 1926.

Présidence de M. BOURION, *vice-président.*

Renouvellement du Bureau :

Président..........	MM.	GUNTZ.
Vice-Président.....		BOURION.
Secrétaire.........		COURTOT.

M. VAVON fait un exposé de l'isomérie cis-trans des corps cycliques et propose une nouvelle méthode basée sur l'empêchement stérique pour déterminer cette isomérie. La méthode appliquée aux cyclohexanols orthosubstitués conduit aux conclusions suivantes :

1°) L'hydrogénation au noir de platine de la cétone correspondante donne un mélange où domine l'isomère cis.

2°) L'alcool cis s'éthérifie plus lentement que l'alcool trans.

3°) Les éthers cis se saponifient plus lentement que les éthers trans.

4°) La différence entre 2 isomères et d'autant plus marquée que le radical est plus ramifié au voisinage de la fonction.

Ces conclusions ont été vérifiées dans le cas des propyl, des

cyclohexylcyclohexanols et des menthols. Les éthers cis de ces 2 derniers alcools peuvent présenter, dans certains cas, une vitesse de saponification, jusqu'à 30 fois plus lente que celle de leurs isomères trans.

Un mémoire paraîtra prochainement au *Bulletin.*

M. Peignier expose au nom de M. Vavon et au sien leurs recherches sur le bornéol, l'isobornéol et leurs éthers, recherches se rapportant à la question précédente.

Le camphre droit par hydrogénation au noir de platine donne surtout de l'isobornéol gauche.

Le bornéol décompose plus rapidement le magnésien du bromure d'éthyle que ne le fait l'isobornéol. Il s'éthérifie plus rapidement que l'isobornéol (avec ou sans catalyseur).

Les rapports des constantes de saponification des éthers $\left(\frac{\text{born.}}{\text{iso.}}\right)$ sont de 10 pour les isovalérates et de 17 pour les benzoates (alcool à 75 0/0 T = 39°) de 24 pour les succinates acides (dans l'eau T = 16°), de 25 pour les phtalates acides (dans l'eau T = 39°).

Un mémoire paraîtra au *Bulletin.*

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 16 JANVIER 1926.

Présidence de M. M. Nicloux, *président.*

Sur la thermolyse de l'octène normal.

MM. Gault et Szayna, après avoir étudié la décomposition thermique de l'octane normal (*Bull. Soc. chim.* t. **37**, 1925, p. 1131) ont élargi leurs champs d'études en y comprenant l'octène. Ils ont essayé, comme pour l'octane, de déterminer d'une manière aussi précise que possible la température à laquelle, dans les conditions expérimentales choisies (tube de quartz, un mètre de long, longueur de chauffe 65 cm., section 2 cm.; durée de l'expérience 80 minutes, débit 10 cc), il se montre un commencement de décomposition de l'hydrocarbure. Cette température de la thermolyse commençante est pour l'octane normal dans les environs de 400°, pour l'octène elle a été fixée un peu au-dessus de 200°.

Ce résultat est qualitativement d'accord avec les observations de M. Gault et de ses collaborateurs (MM. Hessel, Altchidjian. Bargmann) qui ont trouvé que l'hexadécène se décompose également déjà à des températures inférieures à celles que nécessite le carbure saturé correspondant, l'hexadécane.

Sur la thermolyse du dodécène.

MM. Gault et Louis indiquent que la température de la décomposition commençante (voir la communication précédente) du dodécène dans les conditions expérimentales suivantes : tube de quartz 1 mètre de long, longueur de chauffe 60 cm., section $2^{cm},5$; vitesse d'écoulement, 6 gouttes par minute, débit 7 cc. ; a été trouvée un peu au-dessus de son point d'ébullition, c'est-à-dire à environ 200°.

Sur la décomposition pyrogénée de l'hexadécane et de l'hexadécène sous pression.

MM. H. Gault et D. Bargmann rappellent que MM. Gault, Hessel et Altchidjian ont étudié la thermolyse de l'hexadécane et de l'hexadécène à pression ordinaire et font remarquer qu'il était alors tout indiqué de voir l'influence des pressions plus élevées sur la marche de la décomposition. Cette étude est d'autant plus intéressante qu'industriellement le cracking des hydrocarbures lourds se fait de préférence à pression élevée. On arrive ainsi à abaisser la température nécessaire à la décomposition et on obtient de cette manière de meilleurs rendements.

Nous avons d'une part constaté que la pression favorise la thermolyse, et d'autre part qu'elle modifie profondément l'allure générale de la décomposition.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes : tube en acier émaillé intérieurement, longueur totale du tube 1 mètre, longueur de chauffe 64 cm., section intérieure $29^{mm},2$ durée de l'expérience 100 minutes, débit 100 cc. La pression a été obtenue par les vapeurs de l'hydrocarbure et de ses produits de décomposition. Les pressions réalisées étaient de 3, 6 et 9 atmosphères. Les températures choisies étaient de 500, 550°, pour l'hexadécène et de 550°, 600° pour l'hexadécane. Les résultats de l'analyse des liquides et des gaz obtenus sont présentés succinctement dans le tableau ci-joint (p. 364).

Les conclusions d'ordre pratique que nous pouvons tirer pour le cracking sous pression peuvent se résumer de la manière suivante :

La température de la décomposition est abaissée ;

L'action destructive des températures élevées est évitée ;

Le rendement en gaz est à peu près le même ;

La quantité de liquide recueilli est cependant supérieure ;

Le dépôt de coke étant considérablement moindre ;

La composition du liquide accuse en outre une augmentation en substances saturées.

Sur des dérivés hétérocycliques renfermant de l'iode respectivement du brôme pentavalent. II.

M. Hugel, dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. **37**, 1925, p. 604) a décrit une base hétérocyclique nouvelle : l'hydroxyde de piaiodonium qui se forme par élimination de deux

		ANALYSE DE LIQUIDE									ANALYSE DE GAZ			
		0/0 liquide recueilli	Litres gaz à 0° 760 mm	D^{20}_{H}	R^{20}_{D}	T. C. D. *	T. C. D. après élimination essences $< 270°$	Indice d'iode	0/0 essence par rapport au carbure	0/0 essence par rapport au liquide	C_nH_{n+2} 0/0	C_nH_{2n}	CH^4	H
$C^{16}H^{32}$ T = 500°.	Atm.	88,5	5,7	0,778	1,4395	68°	73°5	120,6	15,4	18,1	64,5	34,7	18,7	0,8
	3	78,2	13,5	0,783	1,4425	66	72,5	123,5	18,9	24,1	52	47,2	24,2	0,8
	6	77	13	0,787	1,4445	64,4	72	122,8	22	28,5	44,2	54,2	25	1,6
	9	74	12	0,788	1,4460	63,7	71,5	122,2	19,6	26,5	39	60	27,5	1
T = 550°.	Atm	69,2	19,2	0,774	1,4390	60°	73°5	126	30,1	43	64	34,2	22,2	1,8
	3	61,5	25	0,791	1,4485	44,5	67,8	126	30,6	60,3	48	50,8	28,7	1,2
	6	56,5	25	0,803	1,4585	46,7	64,5	117	27,1	48	38	61	36	1
	9	55,1	24	0,810	1,4610	50,8	64	112,0	23,7	43	32	67	37,5	1
$C^{16}H^{34}$ T = 550°.	Atm.	78	13,6	0,773	1,4350	86°	94°5	30,3	15,8	20,3	61	38	20,5	1
	3	74	17,5	0,777	1,4365	85,5	94,5	32,8	16,3	22	50	48,8	23,8	1,2
	6	70,1	18,8	0,778	1,4400	84,9	94	38,1	16,5	23,5	40,5	58	28,5	1,5
	9	67,5	18,8	0,782	1,4435	83,5	92,7	41,4	20,6	30,6	34,4	61,2	31,8	4,2
T = 600°.	Atm.	63,6	22	0,766	1,4330	79°4	94°	64,8	26,5	41,7	60,2	38,8	26	1
	3	52	35	0,788	1,4490	68,8	90,5	59,5	27	52	45	53,6	30,6	1,4
	6	46,7	37,7	0,806	1,4565	68,8	88,3	51,3	22	46	35,4	63,4	33	1,2
	9	44,1	37,7	0,822	1,4680	66,8	86	32	20,3	46	27,4	71,4	44	1,2

* T. C. D. Température critique de dissolution dans l'aniline.

fois les éléments de l'eau entre l'*o*-phénylènediamine et l'acide iodique. L'auteur a appliqué cette réaction à d'autres *o*-phénylènediamines comme par exemple la 2.3-diaminophénazine, l'orthoaminodiphénylamine. Il obtient ainsi les bases suivantes :

```
   —N=     —N
            >I-OH
   —N=     —N
```

```
      —N
       ||
HO-N===I-OH
   |
   C6H5
```

La dernière est particulièrement remarquable parce qu'il existe dans la molécule deux fonctions oxydryles salifiables : la fonction ammonium, qui réagit avec tous les acides ; la fonction iodonium, qui ne réagit qu'avec l'acide iodhydrique. On a ainsi préparé par exemple :

```
     —N              —N
      ||              ||
I-N===I-OH       I-N===I-I
  |                |
  C6H5             C6H5
```

Sur l'absorption ultraviolette des corps organiques en fonction du p_H. — *I. Acide oxalique, acide benzoïque, benzène.*

M. Fred VLÈS et Mlle Madeleine GEX présentent une série de recherches sur l'*absorption ultraviolette des corps organiques en fonction du* p_H. On a vu dans une communication antérieure (1) que si l'on étudie le spectre d'un indicateur coloré en fonction du p_H, le rapport d'absorption $\varphi = \frac{\text{colog } (I/I_0)\lambda_1}{\text{colog } (I/I_0)\lambda_2}$ de deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 est une fonction du p_H que l'on peut représenter par une expression simple ; de plus l'expérience présente des anomalies par rapport au calcul toutes les fois qu'il y a dans la solution des constituants supplémentaires non prévus. On peut inverser la méthode et chercher à déceler par de telles anomalies les constituants d'un système des corps organiques. Cela nécessite que l'on opère en lumière ultraviolette, et cela revient à *traiter les corps organiques comme des indicateurs ultraviolets.*

Les auteurs étudient des acides organiques, *acide oxalique, acide benzoïque* : pour l'un et pour l'autre, l'étude du rapport φ en fonction du p_H permet de trouver les constituants connus dans le système, mais décèle en même temps, principalement pour l'acide benzoïque, une série de constituants inconnus apparaissant à certains p_H. Un certain nombre d'hypothèses sont envisagées pour expliquer la formation de ces constituants ; on pourrait songer à l'apparition

(1) F. VLÈS, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 558.

d'orthoformes, ou peut-être, pour l'acide benzoïque, à un début de sensibilité du noyau benzénique dans certains p_H.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, les auteurs étudient le spectre du *benzène* dans des solutions aqueuses de p_H divers. Le spectre du benzène en fonction du p_H n'est pas constant et le rapport φ présente des sinuosités signalétiques de toute une série de composants spectraux nouveaux. Diverses hypothèses peuvent être faites pour rendre compte de l'existence de ces constituants ; les unes chimiques envisageant une réaction, avec les éléments de la solution (H^2O, HCl, etc.), de diverses valences du benzène que l'on pourrait supposer devenir ionisables dans certains p_H; les autres physiques qui feraient appel à une variation, en fonction du p_H, du champ moléculaire des éléments de la solution, le champ agissant sur l'absorption à la manière d'un effet Stark. Dans tous les cas le noyau benzénique serait donc loin d'être inerte en solution aqueuse, et réagirait au p_H (1).

Le système ternaire : H^2O-SO^4Na^2-NO^3Na.

M. A. Chrétien a déterminé d'une manière précise le diagramme d'équilibre de ce système (120 mesures réparties entre 14 températures comprises entre 0° et 100°). La surface de cristallisation comprend quatre nappes dont trois correspondent aux sels simples (nitrate de sodium, sulfate de sodium anhydre, sulfate de sodium décahydraté) et la troisième à un sel double qui répond à la formule SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O (un composé de cette nature : la darapskite, a été signalé dans les gisements chiliens).

Ce sel double ne peut exister en présence de solutions ne renfermant que du nitrate de sodium et du sulfate de sodium qu'entre 13 et 74°. Dans tout cet intervalle de température il n'existe pas de solutions saturées à la fois de sulfate de sodium et de nitrate de sodium.

Le sel double est toujours à solubilité non congruente, il ne peut subsister qu'au contact de solutions renfermant un gros excès de nitrate.

Deux autres sels doubles de formule $2SO^4Na^2$,$3NO^3Na$ et $4SO^4Na^2$, $3NO^3Na$ ont été signalés par A. Mossink.

Jamais ils n'ont pris naissance dans aucune de nos expériences. C'est par erreur que nous avions cru rencontrer le sel $4SO^4Na^2$, $3NO^3Na$ au début de notre travail.

En présence de nitrate, le point de transition du sulfate de sodium peut s'abaisser à 24°,3.

Le microscope polarisant a été utilisé d'une façon systématique pour identifier les phases solides.

Les solutions constantes dans le système quaternaire : H^2O-SO^4Na^2-$ClNa$-NO^3Na.

M. A. Chrétien a rencontré dans ce système neuf espèces différentes de solutions constantes entre 0 et 100°.

(1) F. Vlès et M. Gex, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1342 ; *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 506.

Dans tout l'intervalle de températures compris entre 7 et 68°,5 il n'existe pas de solutions saturées à la fois en sulfate de sodium, en chlorure de sodium et en nitrate de sodium.

Au-dessous de 7° on rencontre des solutions saturées à la fois en sulfate décahydraté, en chlorure et en nitrate.

Au-dessus de 68°,5 les 3 phases solides qui sont en équilibre avec les solutions constantes peuvent être le sulfate anhydre, le chlorure, et le nitrate.

La température limite inférieure d'existence de la darapskite en présence de solutions renfermant les 3 sels (sulfate, chlorure, nitrate) peut s'abaisser à 7°.

A 68°,5 et à cette température seulement, il peut exister une solution en équilibre avec les 4 phases solides suivantes : sulfate anhydre de sodium, chlorure de sodium, nitrate de sodium, darapskite.

Dosage par mesure de solubilité. Application à la sylvinite.

MM. Cornec et Héring exposent que la sylvinite, pesée puis séchée, est agitée, à température constante, avec une quantité déterminée d'eau, un excès de chlorure de sodium et un excès de sulfate de calcium. Au bout de deux heures l'équilibre est atteint. Dans tous les cas la solution est saturée de chlorure de sodium et de sulfate de calcium et elle renferme tout le chlorure de potassium de la sylvinite. On mesure la densité de la solution, une courbe donne immédiatement le pourcentage de KCl contenu dans la sylvinite. On remarquera que la quantité d'insoluble est évidemment sans influence.

La méthode est plus simple que celle au perchlorate, sa précision est bien moindre mais elle paraît suffisante pour pouvoir rendre des services.

Suivant le même principe on peut analyser de nombreux mélanges salins.

Dosages des perchlorates en présence de nitrates.

M. P. Groh indique que le principe de la méthode consiste à chauffer le mélange de nitrate et de perchlorate avec de l'oxalate de soude pur et sec. Le perchlorate est ainsi réduit à l'état de chlorure. On fait passer en solution nitrique, on détruit les nitrites par le permanganate et l'on dose l'ion chlore par la méthode de Charpentier. L'auteur a obtenu en présence de 5 grammes de nitrate, des résultats satisfaisants pour des quantités de perchlorate variant de 500 à 25 milligr.

En présence de chlorure la méthode donne évidemment le chlore total on retranche le chlore des chlorures déterminé séparément.

Le système quaternaire : H^2O-NO^3K-ClK-SO^4K^2.

MM. Cornec et Hering ont étudié ce système entre 0 et 100° (mesures à 0°, 25°, 50°, 75°, 100°); il ne se produit ni sel double ni cristaux mixtes. Dans le ternaire : H^2O–ClK–SO^4K^2 et dans le ter-

naire H^2O-NO^3K-ClK les solutions saturées de deux sels abandonnent par refroidissement un mélange des deux sels. Dans le cas du ternaire H^2O-NO^3K-SO^4K^2, étudié antérieurement, les phénomènes sont plus compliqués.

Dans le quaternaire les solutions saturées des trois sels abandonnent par refroidissement un mélange des trois sels (riche en nitrate, pauvre en sulfate).

Précipitation du nitrate de sodium par l'alcool.

MM. Cornec et Hering ont déterminé à 25° la surface d'équilibre du système quaternaire : Eau-alcool-NO^3Na-$ClNa$. L'étude de cette surface a montré qu'il n'existe pas de cycle isothermique basé sur la précipitation par l'alcool, qui permette l'extraction du nitrate des mélanges naturels où il se trouve à côté de quantités importantes de chlorures (Un précipitant à base d'alcool a été proposé. Ed. Charme, Brevet chilien. 1919).

Ce qui est impossible avec l'alcool absolu ou l'alcool fort est possible avec de l'alcool dilué (par exemple : alcool 70 0/0, eau 30 0/0), mais le rendement est très faible.

L'association du cycle classique (dissolution à chaud, cristallisation par refroidissement) et du traitement des eaux-mères par l'alcool en quantité calculée présente au contraire de l'intérêt (difficultés de récupération de l'alcool mises à part) car la production du cycle peut être notablement augmentée (de 40 0/0 environ).

Sur l'application de la fluorescence à l'identification de substances alimentaires et à la recherche des fraudes.

M. Volmar, se proposant d'appliquer à l'identification de certaines substances alimentaires, ainsi qu'à la recherche des fraudes dont elles sont l'objet, les phénomènes de fluorescence et la méthode préconisée pour leur étude par MM. Bayle et Fabre (*J. Ph. et Ch.* (7), t. **29**, p. 535), a examiné un certain nombre d'huiles végétales, de provenances diverses, utilisées dans l'alimentation.

Comme source de lumière excitatrice, l'auteur a employé une lampe Westinghouse à vapeur de mercure en quartz, type Silica-110 volts, muuie d'un écran de Wood à l'oxyde de nickel suffisamment épais pour ne laisser passer que les radiations voisines de $\lambda = 3650$ U. A. Le verre étant, sous une faible épaisseur (2 mm.), transparent pour ces radiations, l'emploi de récipients en quartz a été inutile et on a pu employer des cuves en verre mince.

Les résultats obtenus ont été les suivants, tant avec les huiles pures, qu'avec des solutions chloroformiques ou benzéniques :

1. Huile d'olive (1)..	I. naturelle.	Fluorescence jaune faible
	II. d'Algérie.	— —
	III. de Nice ..	Fluor. jaune verdâtre faible

(1) Résultats conformes à ceux signalés par M. Frehse, *Ann. d. Fals.*, 1925, p. 204.

2. Huile de coton....................	Fluorescence	violette intense
3. Huile d'arachide..................	—	indigo intense
4. Huile d'œillette..................	—	bleu forte
5. Huile de sésame..................	—	indigo intense
6. Huile d'amande douce............	—	indigo forte

La grande différence entre l'huile d'olive et les huiles de graines essayées dont la fluorescence, toujours très forte, présente une teinte bleu violacé, permet de caractériser aisément une huile d'olive pure par la teinte jaune verdâtre qu'elle prend sous la lumière de Wood.

Des mélanges d'huile d'olive et d'huiles de graines (coton et arachide) ont été également examinés; une teneur de 10 à 15 0/0 en huile de graines suffit pour faire apparaître la fluorescence bleu violacé.

Cette méthode simple et sensible, surtout en opérant comparativement avec un échantillon d'huile d'olive pure, est susceptible de faciliter la recherche des fraudes dont cette substance alimentaire est l'objet.

Sur un principe toxique nouveau isolé des graines du Kirondro de Madagascar.

MM. Volmar et Samdahl, continuant leur étude de la *kirondrine*, principe amer et toxique isolé par eux des graines de kirondro (Perriera Madagascariensis ; Simaroubacée), ont constaté que par cristallisation fractionnée du produit brut dans un mélange d'alcool et d'éther, on peut en retirer deux substances cristallisées, toutes deux très amères :

1° La *kirondrine* α, prismes microscopiques fusibles à 221°, peu solubles dans l'eau, très peu dans l'éther, l'éther de pétrole, plus solubles dans le chloroforme et surtout dans l'alcool.

Sa composition centésimale et son poids moléculaire déterminés par microanalyse (1), correspondent à la formule $C^{24}H^{37}O^{10}$.

Elle précipite les réactifs de Bouchardat, de Dragendorf, et le tannin, mais non les autres réactifs d'alcaloïdes ; elle présente des propriétés réductrices, mais ne s'hydrolyse pas avec mise en liberté de glucose.

La solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés, mais par ébullition, elle prend peu à peu une réactiou acide ; elle se dissout dans les alcalis, en se colorant en jaune, surtout à chaud, et la coloration disparait par addition d'acide, ce qui permet d'y soupçonner la présence d'une fonction lactone.

Les solutions aqueuses et alcooliques présentent une belle fluorescence jaune verdâtre.

2° La *kirondrine* β, aiguilles fusibles à 238-240°, moins soluble que la précédente dans l'alcool et l'éther. Ses propriétés chimiques

(1) Ces déterminations ont été effectuées par nous dans le laboratoire de microanalyse de M. le prof. Nicloux.

sont identiques à celles de la kirondrine « avec laquelle elle semble présenter les mêmes analogies que Massuti a constatées (*Arch. d. Pharm.*, 1890, p. 147) entre les quatre quassines qu'il a isolées du quassia amara.

Les auteurs n'ont pu jusqu'à présent en obtenir une quantité suffisante pour pouvoir la purifier et l'analyser.

Appareillage électrique pour micro-combustions.

M. Guillemet énumère les avantages résultant de l'emploi des fours électriques circulaires dans les travaux de recherche relatifs aux micro-combustions des substances organiques en vue de la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, des halogènes et du soufre. L'auteur prétend que pour de nombreux composés organiques, les résultats obtenus dans ces combustions sont en liaison étroite avec la température, alors que le gaz d'éclairage ne permet pratiquement pas de régler cette température et de la maintenir constante.

Il indique dans ce but une manière très simple de réaliser de petits fours électriques :

2 tubes de porcelaine concentriques (diamètres : 20 et 60 mm.; longueur : 15 cm.) avec intervalle intertubulaire bourré d'amiante.

Chauffage à l'aide de 3 à 4 m. de fil de nichrome (diamètre : 12/10 de mm.) enroulés sur le tube intérieur.

Transformateur (branché sur courant de 110 volts) donnant 20-30 volts et permettant une dizaine d'ampères au secondaire.

Sur le micro-dosage du groupe éthoxyle.

M. Guillemet indique que les chiffres qu'il a obtenus dans le micro-dosage des groupes méthoxyle et éthoxyle par la méthode de Zeisel à l'aide de l'appareil de Pregl, satisfaisants pour le méthoxyle, sont par contre toujours trop faibles dans le cas de l'éthoxyle. Il y a tout lieu de croire que ces chiffres trop faibles proviennent de la solubilité partielle de l'iodure d'éthyle dans l'eau contenant en suspension le phosphore rouge.

Pour éviter de prolonger un entraînement qui ne devient que difficilement total, l'auteur a supprimé le barboteur à phosphore rouge et l'a remplacé par un simple diverticule muni d'une boule dans laquelle viennent se condenser les vapeurs acides échappant à la réfrigération par l'air. Dans un appareil ainsi construit en employant de l'acide iodhydrique fraîchement distillé et en réglant convenablement la flamme du microbrûleur, il a obtenu des chiffres quasi-théoriques, aussi bien pour l'éthoxyle que pour le méthoxyle.

L'entraînement est total en 12-15 minutes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 35. — Système alcool éthylique-benzène-eau. Densités et indices de réfraction des mélanges à 25°; par M. J. BARBAUDY.

(21.1.1926.)

Le présent travail a été effectué dans le but de mettre au point une méthode d'analyse physico-chimique des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau. Lorsqu'on connaît la densité et l'indice de réfraction du liquide ternaire à analyser et qu'on dispose d'une table des densités et des indices de réfraction des mélanges du système, on a les deux relations nécessaires pour calculer la composition du liquide inconnu. Il faut naturellement opérer à température constante; pour n'avoir pas de difficultés pendant l'été, nous avons adopté la température de 25° pour faire toutes les mesures.

§ 1. *Détermination des densités.* — Toutes nos densités ont été prises à l'aide de pycnomètres de Sprengel d'environ 30 cc., soigneusement étalonnés avec de l'eau à la température des mesures. J'ai employé deux instruments, l'un de 29^{cc},600, l'autre de 29^{cc},993. Les pycnomètres remplis du mélange étudié étaient placés pendant une heure dans un grand thermostat de 40 litres, chauffé électriquement à 25° et dont l'eau était agitée par deux hélices mues par un moteur électrique. Au bout d'une heure, les pycnomètres étaient ajustés, lavés extérieurement, séchés avec du papier Joseph et pesés après un repos d'une demi-heure près de la cage de la balance. L'ajustage était répété 3 fois et les pesées correspondantes ne devaient pas différer de plus de 0^{gr},0005. On prenait la moyenne des pesées pour calculer la densité, en tenant compte, bien entendu, de la correction de poussée. Les résultats sont rapportés à l'eau à 4°.

Mon thermostat ne présentait rien de particulier; toutefois, je disposais d'un excellent régulateur à mercure-toluène; une variation de 0°,1 déplaçait la position du ménisque de mercure de près de 2 millimètres, et le régulateur assurait la constance de la température à ±0°,01; c'était plus qu'il n'eu fallait pour la précision de mes mesures de densités. Je suis arrivé à supprimer complètement l'étincelle de rupture du courant du relais au contact mercure-platine en connectant un simple condensateur téléphonique de 2 1000 μF aux bornes du régulateur. Par ce procédé, j'ai pu conserver un contact de mercure tout à fait propre pendant plus de dix mois de fonctionnement.

Le thermomètre du thermostat était gradué en 1/10 de degré; il avait été comparé à un thermomètre Baudin divisé en 1/20 de degré et lisible à 1/200 de degré. Ce dernier instrument, construit depuis

17 ans, pouvait être considéré comme ayant un zéro invariable (communication particulière de M. Baudin). Il avait été étalonné dans la glace fondante où il marquait + 0°,075.

§ 2. *Détermination des indices de réfraction.* — J'ai utilisé un réfractomètre de Féry grand modèle, à lecture directe, aimablement prêté par le laboratoire d'électrochimie de l'Institut de Chimie Appliquée.

La cuve de l'appareil n'exige qu'une faible quantité de liquide (4-5 centimètres cubes): elle est suffisamment bien fermée pour qu'on n'ait pas à craindre un changement de composition du liquide, par évaporation fractionnée pendant la lecture. Un petit thermostat permet de maintenir une température constante, qu'on repère à l'aide d'un thermomètre aiguille gradué en degrés et lisible au dixième de degré, dont le réservoir plonge dans le liquide. Le vernier de l'instrument donne directement la 4° décimale et permet l'appréciation de l'indice à 0,00005 unité près. Tous les indices sont rapportés à la longueur de la raie D du sodium.

§ 3. *Préparation des mélanges. Résultats.* — L'alcool éthylique employé était rectifié sur le sodium, et son titre soigneusement déterminé par mesure de sa densité à 25°. J'ai fait usage des tables d'alcoométrie de Brown (1). Le benzène était du benzène cryoscopique (Poulenc) exempt de thiophène dont voici les constantes physiques :

$$\text{P. E.}_{760} = 80°,3 \qquad d_4^{25} = 0,87363 \qquad n_D^{25} = 1,4979_5$$

L'indice de cet échantillon est assez voisin de celui qu'on peut calculer d'après les tables de Landolt, 5ᵉ éd. p. 977 ($n_D^{25} = 1,4982$) ou du benzène employé par Zawidski ($n_D^{25,2} = 1,49779$ à 1,49794. Il est un peu plus fort que celui de la préparation de W. Parker et Thompson (2) $n_D^{25} = 1,49699$.

Les mélanges étaient préparés par pesée à la balance de précision. Les concentrations des constituants sont évaluées en grammes et rapportées à 100 grammes de la solution. Pour le calcul de la composition il a été tenu compte de la correction de poussée de l'air. Celle-ci était faite sur le poids de la première substance introduite A, puis sur la solution A + B (d'où le poids de B) et enfin sur la solution de A + B + E (d'où le poids de E).

Comme on sait, les mélanges d'alcool et d'eau sont partiellement miscibles au benzène. Dans le tableau suivant les chiffres en caractère gras se rapportent à des solutions saturées dont les points représentatifs sont situés sur la ligne de trouble. Les colonnes ρ_T et ρ_c renferment les réfractions spécifiques trouvées et calculées par la règle des mélanges. Ces réfractions ont été déterminées par la formule de Lorentz et Lorenz :

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

(1) *Analyst.*, 1915, t. 40, p. 380.
(2) *Journ. of Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 1341.

TABLEAU I.

Densités d_4^{25}, Volumes spécifiques V_4^{25} et Indices de réfraction n_D^{25} des mélanges alcool éthylique-benzène-eau.

Exp. N°	Alcool 0/0	Benzene 0/0	Eau 0/0	d_4^{25}	V_4^{25}	n_D^{25}	ρ_T	ρ_C
1	100,00	»	»	$0,7850_6$	$1,2737_9$	1,3592	$0,2805_6$	»
2	89,87	10,13	»	$0,7934_3$	$1,2603_5$	1,3718	0,2863	0,2861
3	89,90	7,53	2,57	$0,7989_7$	$1,2516_1$	1,3696	0,2835	0,2827
4	89,92	4,99	5,09	$0,8041_8$	$1,2435_0$	1,3669	0,2792	0,2795
5	89,94	2,42	7,64	$0,8092_2$	$1,2357_6$	1,3614	0,2757	0,2762
6	89,97	»	10,03	$0,8136_9$	$1,2289_5$	1,2620	0,2726	0,2731
7	79,99	20,01	»	$0,8009_5$	$1,2485_2$	1,3839	0,2918	0,2916
8	79,99	15,89	4,12	$0,8102_1$	$1,2342_5$	1,3802	0,2860	0,2862
9	79,99	13,75	6,26	$0,8141_8$	$1,2282_3$	1,3780	0,2832	0,2834
10	79,98	9,23	10,79	$0,8227_1$	$1,2155_0$	1,3733	0,2771	0,2776
11	79,98	3,58	16,44	$0,8326_7$	$1,2009_6$	1,3667	0,2695	0,2703
12	79,98	»	20,02	$0,8391_1$	$1,1929_3$	1,3629	0,2649	0,2656
13	70,00	30,00	»	$0,8095_3$	$1,2352_7$	1,3962	0,2969	0,2970
14	70,00	25,64	4,36	$0,8181_0$	$1,2223_4$	1,3918	0,2909	0,2914
15	70,00	24,31	5,69	$0,8201_4$	$1,2193_0$	1,3901	0,2894	0,2897
16	70,00	22,45	7,55	$0,8238_8$	$1,2137_7$	1,3885	0,2867	0,2872
17	70,00	18,09	11,91	$0,8316_5$	$1,2024_3$	1,3838	0,2810	0,2816
18	70,00	14,68	15,31	$0,8371_6$	$1,1945_1$	1,3798	0,2766	0,2772
19	70,00	10,72	19,28	$0,9442_1$	$1,1845_4$	1,3752	0,2712	0,2721
20	70,00	7,46	22,54	$0,8500_7$	$1,1763_7$	1,3717	0,2673	0,2678
21	70,00	»	30,00	$0,8634_0$	$1,1582_2$	1,3626	0,2573	0,2581
22	60,00	40,00	»	$0,8182_5$	$1,2222_5$	1,4103	0,3029	0,3025
23	60,00	34,47	5,53	$0,8279_7$	$1,2077_8$	1,4040	0,2951	0,2954
24	60,00	28,60	11,40	$0,8379_9$	$1,1933_3$	1,3975	0,2877	0,2877
25	60,00	23,21	16,79	$0,8470_1$	$1,1806_2$	1,3906	0,2802	0,2808
26	60,00	19,16	20,84	$0,8536_7$	$1,1714_1$	1,3851	0,2748	0,2755
27	60,00	14,06	25,94	$0,8618_0$	$1,1504_0$	1,3790	0,2682	0,2689
28	60,00	7,05	32,95	$0,8738_8$	$1,1443_2$	1,3703	0,2590	0,2598
29	60,00	3,90	36,10	$0,8795_8$	$1,1369_1$	1,3662	0,2548	0,2558
30	60,00	»	40,00	$0,8869_9$	$1,1271_1$	1,3617	0,2499	0,2507

TABLEAU I *(suite)*.

Exp. N°	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	d_4^{25}	V_4^{25}	n_D^{25}	ρ_T	ρ_C
31	50,00	50,00	»	0,8268$_9$	1,2093$_5$	1,4239	0,3085	0,3080
32	50,00	44,18	5,82	0,8361$_3$	1,1959$_9$	1,4174	0,3010	0,3005
33	50,00	39,85	10,15	0,8435$_2$	1,1855$_1$	1,4119	0,2949	0,2947
34	50,00	35,76	14,24	0,8500$_0$	1,1761$_7$	1,4066	0,2894	0,2896
35	50,00	30,80	19,20	0,8779$_1$	1,1656$_2$	1,4003	0,2828	0,2831
36	49,94	30,48	19,58	»	»	1,4002	»	»
37	49,94	29,30	20,76	»	»	1,3987	»	»
38	49,94	28,23	21,83	»	»	1,3973	»	»
39	49,88	9,03	41,09	»	»	1,3715	»	»
40	50,00	8,44	41,56	0,8946$_0$	1,1177$_3$	1,3701	0,252[illegible]	0,2542
41	49,87	7,43	42,70	»	»	1,3962	»	»
42	49,87	6,67	43,46	»	»	1,3680	»	»
43	50,00	5,87	44,13	0,8992$_3$	1,1120$_6$	1,3668	0,2495	0,2508
44	49,86	4,99	45,15	0,9006$_8$	1,1102$_7$	1,3659	0,2486	0,2496
45	49,86	2,64	47,50	»	»	1,3636	»	»
46	50,00	»	50,00	0,9098$_5$	1,0990$_8$	1,3596	0,2423	0,2432
47	49,85	»	50,15	0,9101$_9$	1,0986$_7$	1,3598	0,2424	0,2431
48	49,85	1,22	48,93	0,9078$_7$	1,1014$_8$	1,3610	0,2438	0,2447
49	47,49	4,74	47,77	»	»	1,3645	»	»
50	47,13	5,46	47,41	»	»	1,3654	»	»
51	46,90	6,91	47,19	»	»	1,3660	»	»
52	40,00	60,00	»	0,8357$_4$	1,1965$_4$	1,4376	0,3139	0,3135
53	40,00	59,72	0,28	0.8360$_0$	1,1961$_6$	1,4373	0,3137	0,3131
54	40,00	54,31	5,69	0,8449$_0$	1,1835$_7$	1,4307	0,3061	0,3061
55	40,00	48,61	11,39	0,8533$_2$	1,1718$_9$	1,4237	0,2988	0,2987
56	40,00	1,50	58,50	»	»	1,3587	»	»
57	40,00	1,23	58,77	»	»	1,3581	»	»
58	40,00	0,40$_4$	59,59$_6$	0.9306$_3$	1,0745$_4$	1,3571	0,2354	0,2363
59	40,00	»	60,00	0,0314$_8$	1,0735$_6$	1,3565	0,2349	0,2358
60	30,00	70,00	»	0,8447$_4$	1,1838$_0$	1,4518	0,3192	0,3190
61	30,00	67,58	2,42	0.8481$_8$	1,1789$_9$	1,4489	0,3162	0,3159
62	30,00	67,28	2,72	0,8489$_7$	1,1780$_2$	1,4479	0,3153	0,3155
63	30,00	65,44	4,56	0.8516$_1$	1,1742$_5$	1,4462	0,3140	0,3138
64	30,00	63,81	6,19	0,8543$_0$	1,1707$_5$	1,4440	0,3109	0,3110

TABLEAU I *(suite et fin)*.

Exp. N°	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	d_4^{25}	V_4^{25}	n_D^{25}	ρ_T	ρ_C
65	30,00	63,20	6,80	»	»	1,4433	»	»
66	30,00	0,59	69,50	»	»	1,8516	»	»
67	30,00	0,40	69,60	»	»	1,3515	»	»
68	30,00	»	70,00	$0,9506_7$	$1,0518_9$	1,3514	0,2272	0,2283
69	20,00	80,00	»	$0,8535_1$	$1,1716_3$	1,4666	0,3249	0,3245
70	20,00	77,69	2,31	$0,8566_8$	$1,1672_9$	1,4637	0,3219	0,3215
71	20,00	76,97	3,03	»	»	1,4628	»	»
72	20,00	»	80,00	$0,9663_9$	$1,0347_8$	1,3460	0,2204	0,2208
73	18,48	81,52	»	$0,8550_3$	$1,1695_6$	1,4691	0,3258	0,3253
74	21,42	77,16	1,42	»	»	1,4628	»	»
75	24,02	73,31	2,67	»	»	1,4575	»	»
76	27,06	68,80	4,14	»	»	1,4508	»	»
77	29,54	65,12	5,34	»	»	1,4462	»	»
78	32,42	60,85	6,73	$0,8528_7$	$1,1725_1$	1,4403	0,3093	0,3090
79	35,26	56,64	8,10	»	»	1,4345	»	»
80	38,08	52,46	9,46	$0,8523_8$	$1,1731_8$	1,4290	0,3024	0,3023
81	40,68	48,61	10,71	»	»	1,4239	»	»
82	43,43	44,53	12,04	$0,8519_9$	$1,1737_2$	1,4185	0,2961	0,2960
83	45,96	40,78	13,26	»	»	1,4135	»	»
84	49,83	35,04	15,13	»	»	1,4058	»	»
85	51,49	32,58	15,93	$0,8518_9$	$1,1738_6$	1,4028	0,2863	0,2866
86	73,46	»	26,54	$0,8550_6$	$1,1695_1$	1,3628	0,2613	0,2607
87	10,09	89,91	»	»	»	1,4818	»	»
88	10,09	89,30	0,61	»	»	1,4811	»	»
89	10,09	88,93	0,98	»	»	1,4807	»	»
90	10,00	90,00	»	$0,8629_9$	$1,1587_5$	1,4817	0,3302	0,3300
91	10,00	89,93	0,07	$0,8630_9$	$1,1586_3$	1,4815	0,3300	0,3299
92	10,00	»	90,00	$0,9804_3$	$1,0199_6$	1,3388	0,2131	0,2134
93	5,89	94,11	»	»	»	1,4880	»	»
94	5,86	93,90	0,24	»	»	1,4882	»	»
95	5,85	93,66	0,49	»	»	1,1478	»	»
96	»	100,00	»	$0,8736_3$	$1,1446_5$	1,4979	0,33546	»
97	»	»	100,00	$0,9970_7$	$1,0029_4$	1,3323	0,20590	»

§ 4. *Densités et volumes spécifiques des mélanges d'alcool et de benzène.* — D'après le tableau I, il résulte que les volumes spécifiques des solutions d'alcool et de benzène suivent presque exactement la loi additive. Il y a une faible dilatation, mais elle n'est visible que sur des courbes construites à très grande échelle. Cette dilatation correspond à la légère absorption de chaleur due à la mixtion de ces deux liquides qui a été mise en évidence par Winkelmann (1), Timofejew (1) et Viala (2).

Cette dilatation s'aperçoit mieux sur la courbe des densités qui est un peu en dessous de la droite représentant la loi d'addition. Sur la figure 1 j'ai représenté en dehors de mes observations celles de Schreder (3); il existe en outre des mesures de Kowalski et Modzelewski (4) ainsi que de Perrakis (5) qui n'ont pas été reproduites pour ne pas compliquer le dessin inutilement. D'après J. H. Rakshit (6) qui travaillait à 20° il y aurait, au contraire, une légère dilatation pour les mélanges riches en benzène et une contraction pour les mélanges riches en alcool.

L'allure de la courbe de Kowalski et Modzelewski ainsi que de

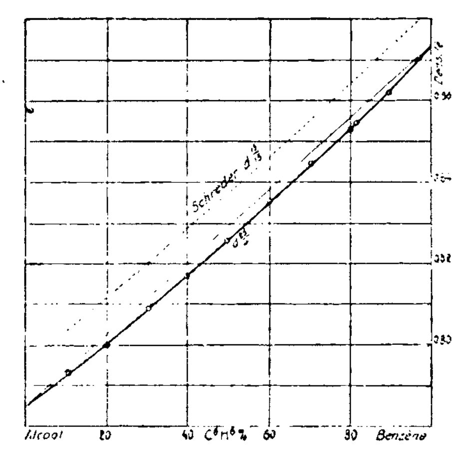


Fig. 1. — Densités des mélanges d'alcool et de benzène.

celle de Schreder est semblable à celle de la mienne. Les densités de Schreder sont relatives à 15°, d_{15}^{15}, quant à celles de Kowalski et Modzelewski nous l'ignorons; ces auteurs ont oublié d'indiquer la température à laquelle ils opéraient et de nous dire s'ils rapportaient leurs densités à l'eau à la température de l'expérience ou à son maximum de densité à 4°. Toutefois d'après la situation de leur courbe, ils ont dû travailler vraisemblablement entre 17 et 18°.

La courbe de M. Perrakis s'écarte nettement de toutes les autres.

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5e éd., 1923, p. 1566-1567.
(2) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1914, t. 15, p. 9.
(3) *Journ. Soc. Chim. Russe*, 1917, t. 49, p. 647.
(4) *C. R.*, 1901, t. 133, p. 33.
(5) *Thèse*, 1925, p. 52.
(6) *Zeit. f. Elektroch.*, 1925, t. 31, p. 320.

Bien que relative à 20°, d_{20}^{20}, sa courbe coupe celle de Kowalski et Modzelewski, ainsi que celle de Schreder. Du côté du sommet alcool, elle est au-dessus des deux autres, et au-dessous du côté benzène. L'origine de cet écart provient de l'alcool impur, et probablement hydraté employé par cet auteur. La densité de son échantillon était :

$$d_{20}^{20} = 0,7996,$$

or, d'après Windisch (1) on a :

$$d_{15}^{15} = 0,79425 \qquad d_{15}^{20} = 0,79008$$

et même en tenant compte du très faible écart des densités rapportées à 15 et à 20°. d_{15}^{20} et d_{20}^{20}, la densité de l'alcool absolu d_{20}^{20} est très voisine de 0,79 à quelques unités près de la quatrième décimale. Evaluée en eau, la pureté de l'alcool de M. Perrakis correspondrait à 3 0/0 d'eau environ.

§ 5. *Indices de réfraction des mélanges d'alcool éthylique et d'eau.* — La figure 2 représente la variation de l'indice des mélanges avec



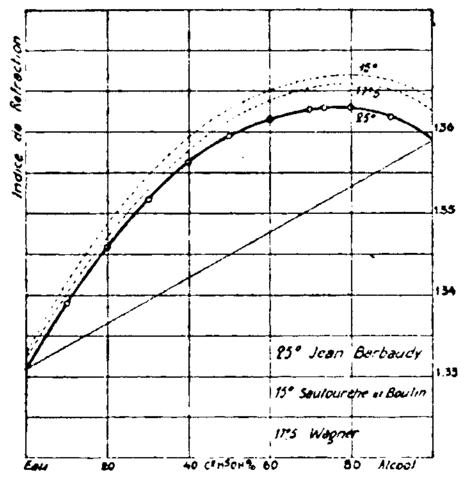


Fig. 2. — Système alcool-eau. Indices de réfraction.

la concentration en alcool. L'indice passe par un maximum 1,3629, pour une concentration en alcool voisine de 80 0/0. Notre courbe a une allure analogue à celles qui ont été déterminées à 17°,5 par Wagner (2), à 15°,5 par Holmes (3), et à 15° par Sanfourche et Boutin (4) et dont quelques-unes sont reproduites sur notre figure. Le pourcentage en alcool du maximum semble se déplacer du côté alcool lorsque la température s'abaisse. Seules les déterminations de M. Féry (5) faites à 20° ne s'accordent pas avec

(1) *Mit. d. Reichanst. f. Mass. u. Gewichte*, 5, R., 1921, p. 88.
(2) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5e éd., 1923, p. 990.
(3) *Journ. of Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 2166.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. **21**, p. 546.
(5) *Memento du chimiste*, 2e tirage modifié, 1912, p. 164.

les nôtres pour les solutions d'alcool dilué. Mais cet auteur a dû laisser passer une petite erreur de réglage de son appareil car d'après sa courbe l'indice de réfraction de l'eau serait :

$$n_D^{20} = 1,3319$$

alors que la moyenne des meilleures déterminations serait d'après les tables de Landolt (*loc. cit.*, p. 956) :

$$n_D^{20} = 1,33300$$

L'indice de réfraction de l'alcool employé :

$$n_D^{25} = 1,3592$$

est assez voisin de celui qu'on peut extrapoler des tables de Landolt (*loc. cit.*, p. 969) :

$$n_D^{25} = 1,35974$$

Le fait de trouver une valeur un peu faible et l'existence d'un maximum dans la courbe des indices, ne nous permet pas de reconnaître si cet écart provient du réglage défectueux de notre réfractomètre, de l'hydratation de l'alcool ou de la présence d'une impureté.

§ 6. *Indices de réfraction des mélanges alcool-benzène.* — De l'examen de la figure 3, il résulte que la courbe des indices est

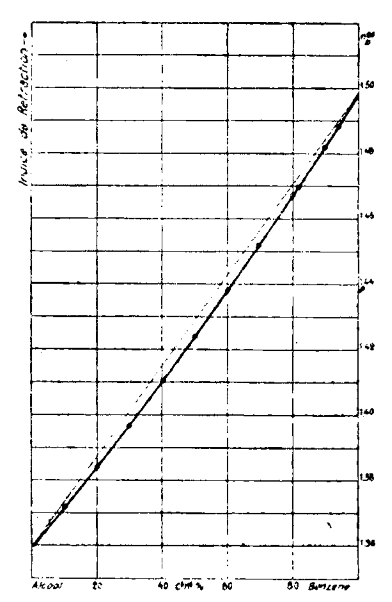


Fig. 3. — Système alcool-benzène. Indices de réfraction.

légèrement au-dessous de la droite théorique et l'on ne peut manquer d'être frappé du fait qu'à la dilatation des mélanges benzène-

alcool correspond une diminution de l'indice et à la contraction des mélanges eau-alcool une élévation de cette constante.

§ 7. *Surface des volumes spécifiques* V_4^{25}. — La figure 4 représente en coordonnées trilinéaires le diagramme des volumes spécifiques V_4^{25} du système ternaire alcool éthylique-benzène-eau.

Comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau I, en mélan-

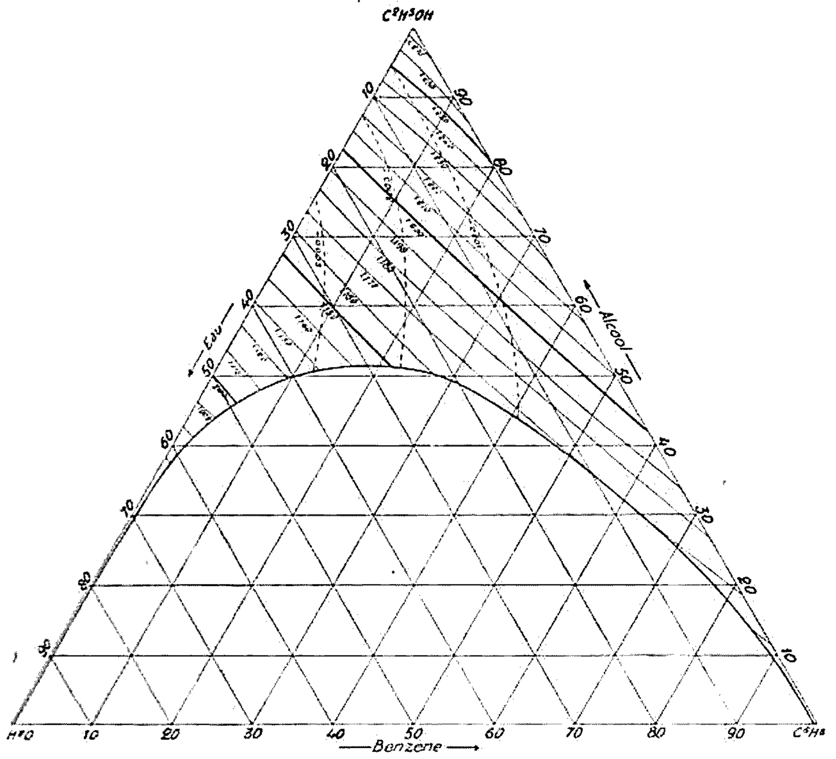


Fig. 4. — Système alcool-benzène-eau. Volumes spécifiques.

geant des solutions aqueuses et benzéniques de même teneur en alcool on observe une faible contraction. En mélangeant des solutions aqueuse et benzénique de même volume spécifique (expériences 73 à 86) il y a une faible dilatation.

Les lignes de niveau de la surface ne sont pas exactement des droites elles présentent presque toutes une légère concavité tournée vers le sommet alcool.

Nous avons tracé sur la figure des courbes pointillées représentant des lignes d'égale dilatation. Nous avons rapporté la dilatation au volume spécifique V_c tel qu'on peut le calculer par la règle des mélanges :

$$\frac{V_A \times A + V_B \times B + V_E \times E}{100} = V_c$$

où V_A, V_B, V_E sont à 25° les volumes spécifiques de l'alcool, du

benzène et de l'eau, et A, B, E leurs pourcentages en poids dans le mélange. La dilatation est donnée par la différence :

$$V_{trouvé} - V_{calculé}$$

La ligne de dilatation nulle est presque tangente au côté alcool-benzène. Elle était si mal définie dans nos expériences que nous avons jugé inutile de la reproduire. La presque totalité du champ homogène, à gauche de cette ligne, correspond à une contraction, donc à un effet thermique positif. Prolongées dans le champ hétérogène les lignes d'égale contraction doivent venir recouper le côté alcool-eau. Il serait intéressant de vérifier que ces lignes sont des courbes d'effet équithermique.

§ 8. *Surface des indices alcool-benzène-eau.* — La figure 5 repré-

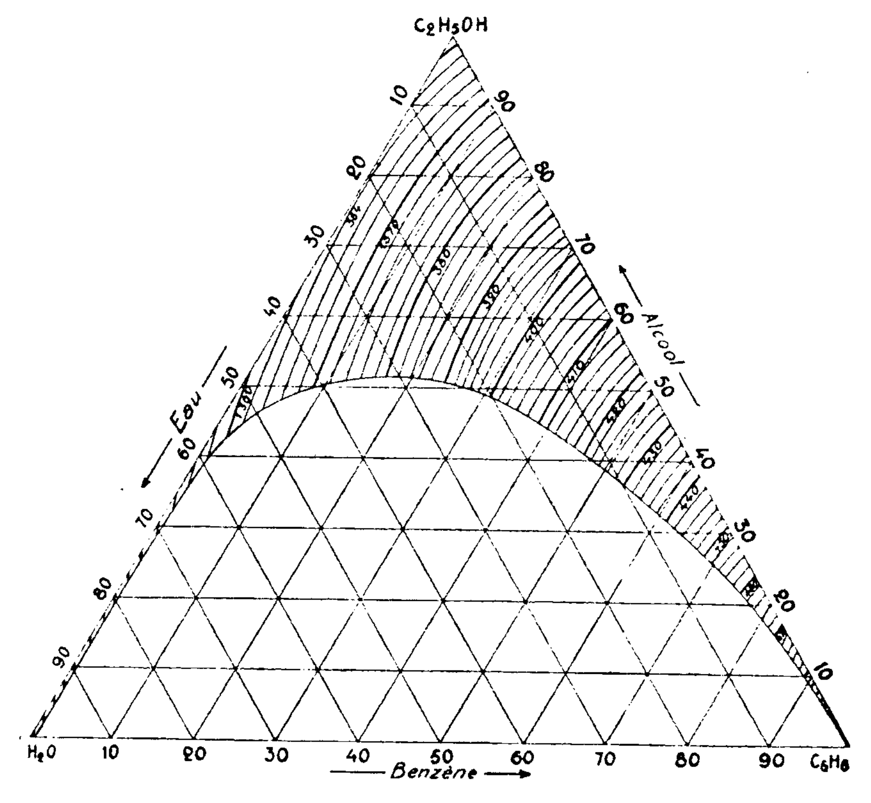


Fig. 5. — Système-alcool-benzène-eau. Indices de réfraction.

sente en coordonnées trilinéaires le diagramme des indices de réfraction d_D^{15} du système alcool-benzène-eau. Les lignes d'équi-indice ont une orientation générale parallèle au côté alcool-eau; elles s'appuient d'une part sur le côté alcool-benzène, de l'autre sur la ligne de trouble limite du champ hétérogène. L'indice croît constamment du côté eau-alcool en allant au sommet benzène.

Si l'on relève les pourcentages de benzène aux extrémités des lignes d'équi-indice on trouve, de 10 à 100 0/0 de benzène, des pourcentages de benzène très voisins. Cette relation résulte de la forme même de la surface (*fig.* 6).

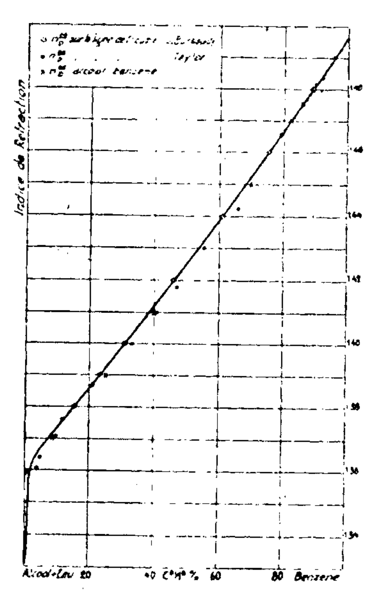


Fig. 6. — Système alcool-benzène-eau. Indices de réfraction sur l'isotherme de trouble à 25°.

Le long de la ligne de trouble, les indices de réfraction ont été déterminés autrefois par S. F. Taylor (1), à la température de 26° à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich. Ses concentrations étant données en volumes, je les ai transformées en pourcentages en poids, en admettant pour densités de l'alcool, du benzène et de l'eau respectivement 0,79, 0,88 et 1,00. Pour comparer ses résultats aux miens, j'ai construit les courbes d'indices correspondantes le long de la ligne de trouble, en portant en abscisse le pourcentage de benzène de chaque solution et en ordonnées les indices correspondants (*fig.* 6). La similitude des deux lignes est tout à fait satisfaisante.

Le tableau I renferme en outre les réfractions spécifiques trouvées :

$$\rho_T = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \qquad (1)$$

et calculées par la règle des mélanges :

$$\rho_C = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \frac{A}{d_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \frac{B}{d_B} + \frac{n_E^2 - 1}{n_E^2 + 2} \frac{E}{d_E} \qquad (2)$$

(1) *Journ. of physical Chem.*, 1897, t. 1, p. 461.

Dans la formule (2) :

n_A, n_B, n_E = Indices de réfraction n_D^{25} de l'alcool, du benzène ou de l'eau.

d_A, d_B, d_E = Densités d_4^{25} de l'alcool, du benzène ou de l'eaui

A, B, E = Pourcentages en poids de l'alcool, du benzène ou de l'eau dans le mélange.

Ainsi qu'on pourra s'en rendre compte l'écart $\rho_T - \rho_c$ est toujours inférieur à 0,0010 (sauf pour l'expérience n° 40 où il atteint 0,0013, mais il s'agit probablement d'une erreur expérimentale). Dans la plupart des cas la différence ne dépasse pas 0,0005 et, comme nos réfractions spécifiques sont toujours supérieures à 0,2000, on peut dire que la formule (2) s'applique aux mélanges du système alcool-benzène-eau avec une exactitude de l'ordre de 2,5 0/00. Dans tous les cas où l'on trouve un écart supérieur, il y aurait lieu de vérifier les mesures. Cette règle pourra servir à l'établissement de diagrammes particulièrement précis.

§ 9. *Application à l'analyse des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau.* — En comparant les figures 4 et 5 on se rendra compte que les courbes d'égal volume spécifique (ou ce qui revient au même les courbes d'équi-densité) sont grossièrement normales aux lignes d'équi-indice. Lorsqu'on connaît la densité et l'indice de réfraction d'un mélange, la position de son point figuratif dans le triangle des concentrations, autrement dit sa composition, est bien déterminée. A l'aide des données du tableau I, on tracera sur un triangle divisé le réseau des lignes d'équi-densité (de 0,0025 en 0,0025 unité) et celui des lignes d'équi-indice (de 0,0020 en 0,0020 unité). L'analyse ayant donné l'indice n_D^{25} et la densité d_4^{25} du mélange, on marquera la position de son point figuratif sur le diagramme, et il n'y aura plus qu'à relever sa composition sur les côtés du triangle divisé.

Lorsqu'on a un complexe hétérogène à 25° le diagramme permet encore de déterminer sa composition globale : Il suffit de peser chacune des couches et de les analyser séparément ou bien d'ajouter au système une quantité connue d'alcool absolu, suffisante pour le rendre homogène, et d'achever ensuite la détermination comme il a été dit plus haut.

La précision d'un tel diagramme dépend évidemment de ses dimensions et de la précision du tracé. Avec un triangle de 20 cm. de côté divisé en 100 parties, on peut compter pouvoir lire les concentrations à 0,25 unités près (1).

Paris. Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne.

(1) Ce travail a fait partie de ma thèse de Doctorat *Contribution à l'étude de la Distillation des mélanges ternaires hétérogènes* (Paris 1925) qui renferme un monogramme en deux couleurs pour l'analyse des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau. L'étude de la surface de trouble de ce dernier système est reproduite dans le *Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1926 (4), t. 7, p. 207. Mes recherches sur la distillation seront publiées dans le *Journ. de Chim. Phys.* et aux *Ann. de Chim.*

N° 36. — La formation rythmique des précipités. Les anneaux de Liesegang; par C. K. JABLCZYNSKI et S. KOBRYNER.

(14.1.1925.)

Les expériences qui ont été présentées dans le mémoire précédent (1) sur la formation des anneaux de Liesegang, furent exécutées sur un plan; le nitrate d'argent passait par voie de diffusion dans la couche de gélatine *du centre aux périphéries*; il en résultait des anneaux concentriques du chromate d'argent; les moments de leur formation et leurs rayons ont été exprimés par une équation mathématique, qui fut confirmée ensuite par l'expérience. Dans ce mémoire-ci nous présenterons nos recherches sur la formation des anneaux de Liesegang: 1° sur *un plan*, où le nitrate d'argent diffuse dans une plaque de gélatine *de la périphérie au centre*, et 2° dans *l'espace*, c'est-à-dire dans une boulette de gélatine, où le nitrate d'argent se transporte de l'extérieur au centre.

Anneaux sur un plan.

Solutions. On lavait la meilleure gélatine pendant plusieurs heures en changeant l'eau quelquefois; ensuite on la fondit en solution de 10-15 0/0 et additionna sur chaque 100 cc. de ce liquide 5-10 cc. de solution aqueuse de bichromate de potassium, saturée en 17°C, enfin on filtrait. Le nitrate d'argent fut employé en solutions 0,5, 1, et 2 norm.

Méthode de mesure. Pour obtenir une couche de gélatine d'une épaisseur égale, on posait sur une plaque de verre un disque en or d'un rayon de $0^{mm},044$ et d'une épaisseur de $0^{mm},26$; on versait sur cette plaque un peu de gélatine, contenant le bichromate de potassium, et on la couvrit d'un rond de verre au rayon de $r_0 = 19^{mm},28$. Après la congélation on nettoya soigneusement la plaque des restes de gélatine pressée, et on l'entoura de paraffine; puis on versa dans la concavité formée une solution de nitrate d'argent. Les anneaux se formaient. Au commencement ils étaient inégaux; seulement après 2-3 min. ils devenaient normaux. De là, on commença la mesure, en marquant le moment t de l'apparition de l'anneau, et après sa formation complète, aussi la distance du bord; on le fit à l'aide d'un microscope et d'un micromètre. De là on calcula le rayon r de l'anneau. La faute dans la mesure du rayon ne dépassait pas $0{,}002\text{-}0^{mm},003$.

L'équation. Nous déduisîmes l'équation comme dans le mémoire précédent (2). La vitesse $\frac{dr}{dt}$ du mouvement du nitrate d'argent dans la gélatine sera:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{kD}{2\pi rs}\frac{dc}{dr} = -\frac{kD}{\pi s}\frac{dc}{dr^2} \qquad (1)$$

où $2\pi rs$ est la surface du cylindre (par laquelle diffuse le nitrate

(1) C. K. JABLCZYNSKI, *Bull.* [4] 1923, t. 33, p. 1592.
(2) *Loc. cit.*

d'argent) de la hauteur s ($0^{mm},26$) et au rayon r; D est le coefficient de diffusion d'$AgNO^3$; $\frac{dc}{dr}$ exprime l'abaissement de concentration du nitrate d'argent sur le rayon r. Si on limite les mesures aux petites distances nous pouvons simplifier l'équation 1 en :

$$\frac{dc}{dr^2} = \frac{c_0 - c}{r_0^2 - r^2} = \frac{c_0}{r_0^2 - r^2} \qquad (2)$$

où c_0 exprime la concentration stable du nitrate d'argent sur la périphérie au rayon r_0 et c au rayon r de l'anneau qui apparaît où la concentration du nitrate d'argent doit être égale au zéro ou

TABLEAU I.

$3^{gr},8$ de gélatine + $26^{gr},6$ d'eau + 2 gr. de solution saturée de bichromate de potassium.
Solution 1 norm. de nitrate d'argent.
Température 17°.

Nos	t sec.	r_{mm}	A	D
0	0	19,280	»	»
1	585	16,850	»	»
2	684,5	16,660	0,531	»
3	797,5	16,455	0,493	1,079
4	927	16,241	0,545	1,061
5	1072	16,010	0,534	1,068
6	1238	15,762	0,546	1,069
7	1425	15,505	0,516	1,062
8	1635	15,242	0,501	1,055
9	1869	14,963	0,526	1,056
10	2127	14,668	0,516	1,056
			0,524	1,062

$c = 0$. Nous obtenons de 1 et 2 l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{k D c_0}{\pi s} \frac{1}{r_0^2 - r^2} \qquad (3)$$

qui nous donne après l'intégration :

$$r_0^2 r - \frac{1}{3} r^3 = -\frac{k D c_0}{\pi s} t + Q \qquad (4)$$

Prenons deux anneaux aux rayons r_1 et r_2 posés l'un à côté de l'autre et les temps de leur formation t_1 et t_2, nous obtiendrons l'équation finale :

$$\frac{3 r_0^2 (r_1 - r_2) - (r_1^3 - r_2^3)}{t_2 - t_1} = \frac{3 k D c_0}{\pi s} = A \qquad (5)$$

Mesures. On exécuta quelques mesures, dont nous citons une (tableau I). Dans la première rubrique sont les nos des anneaux. Pour le no 1, on prend le premier anneau qui se forme déjà normalement. Dans la deuxième rubrique : le moment où apparaît l'anneau et dans la troisième : son rayon intérieur. Dans la quatrième : la valeur A, calculée d'après l'équation 5. La constance de A est très bonne. Il faut considérer l'équation 5 comme exacte. Elle permet de calculer le moment de l'apparition de l'anneau sur quelconque rayon r_n, si les données pour les trois premiers anneaux sont connues. On a calculé de cette manière le temps p. ex. pour l'anneau no 10 ; on obtint $t = 2122$ secondes au lieu de 2127 secondes observées (tableau I) ; les différences ne font que 0,2-0,3 0/0 de la période de temps complète.

Nous nous occuperons ensuite de la valeur D, contenue dans la rubrique 5 du tableau I.

Les anneaux dans l'espace.

Méthode de mesurer. On souffla d'un tube en verre une boulette aux parois fines. On versa dans cette boulette de la solution de gélatine additionnée de bichromate de potassium, de manière que le liquide remplisse le tube aussi. Après la congélation on cassait la boulette et éloignait avec précaution les morceaux de verre. Puis on fondit légèrement la surface de gélatine. Il en résultait des boulettes bien régulières aux diamètres de 12-15 mm. On enfonçait celles-ci pour le temps d'une heure dans une solution de nitrate d'argent 1,0-0,5 norm. qui a été agité tout le temps. Après qu'une boulette fut retirée du bain et lavée, on en coupait une tranche, en prenant toute précaution de la faire autant que possible centriquement ; on mesurait les rayons des anneaux à l'aide du microscope et du micromètre. Evidemment dans ces conditions des expériences nous ne pouvions observer le moment de la formation des anneaux.

Mesures. Nous citons une mesure, tableau II. Dans la première rubrique se trouvent les Nos des anneaux en commençant par celui qui fut formé normalement, car les premiers anneaux sont inégaux et un peu effacés. La deuxième rubrique contient les rayons des anneaux, comptés du milieu de la boulette ; la troisième enfin, la valeur D, dont nous nous occuperons ensuite.

La relation entre les rayons des anneaux.

Les mesures quantitatives de Morse et Pierce (1) sur la vitesse de la formation des anneaux de Liesegang dans les tubes, puis celles d'un de nous (2) sur la vitesse de formation de ces anneaux dans une couche plane du centre aux périphéries, enfin les mesures présentes permettent de faire une conclusion singulière sur la dépendance de la distance entre les anneaux qui est générale pour tous

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1903, t. **45**, p. 589.

(2) C. K. Jablczynski, La formation rythmique des précipités, *Bull. Soc.* 1923, t. **33**, p. 1592.

TABLEAU II.

5 gr. de gélatine + 25gr,6 d'eau + 1gr,35 de solution saturée de bichromate de potassium.
Solution 1 norm. de nitrate d'argent.
Temps : 1 heure 25 minutes.

Nos	r_{mm}	D	Nos	r_{mm}	D
0	6,800	»	10	4,285	1,046
1	5,900	»	11	4,065	1,043
2	5,750	»	12	3,835	1,043
3	5,595	1,033	13	3,595	1,043
4	5,435	1,033	14	3,340	1,045
5	5,275	1,022	15	3,075	1,045
6	5,100	1,040	16	2,800	1,044
7	4,912	1,046	17	2,505	1,046
8	4,715	1,047	18	2,210	1,043
9	4,500	1,053	19	1,870	1,049
					1,042

les cas cités de la formation des anneaux de Liesegang. Notamment *le rapport de distance de deux anneaux voisins à la distance de deux anneaux suivants a une valeur stable pour chaque mesure particulière.*

$$\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1} = \mathrm{D} \qquad (6)$$

où r_3, r_2 et r_1 se rapportent aux trois anneaux qui se suivent. Nous pouvons aussi exprimer la relation comme :

$$\frac{r_n - r_{n-1}}{r_2 - r_1} = \mathrm{D}^{n-2} \qquad (7)$$

ou comme :

$$\frac{r_n - r_1}{r_2 - r_1} = \frac{\mathrm{D}^{n-1} - 1}{\mathrm{D} - 1} \qquad (8)$$

où r_1, r_2, r_n se rapportent aux premier, deuxième et n anneau. La plus commode pour calculer est l'équation 6, mais elle donne les plus grandes erreurs de la valeur D; la faute dans la mesure r_2 influence deux fois ce rapport et ceci d'une manière analogue. Les équations 7 et 8 n'ont pas ce défaut, mais 8 est bien incommode pour les calculs. Nous avons pour cette cause calculé à l'aide de l'équation 7.

a) *Dans le tube*, d'après les mesures de Morse et Pierce. Nous observons dans le tableau III une constance de D tout à fait bonne.

TABLEAU III. (Tableau 14 de mesures par Morse et Pierce).			TABLEAU IV. (Tableau 1 de mesures par C. K. Jablczynski).		
Nos	r_{mm}	D	Nos	r_{mm}	D
1	4,51	»	1	6,874	»
2	4,85	»	2	6,975	»
3	5,26	(1,206)	3	7,078	1,020
4	5,64	1,057	4	7,190	1,053
5	6,09	1,098	5	7,307	1,051
6	6,54	1,073	6	7,433	1,057
7	7,03	1,076	7	7,566	1,056
8	7,55	1,074	8	7,706	1,055
9	8,11	1,074	9	7,853	1,055
10	8,72	1,076	10	8,004	1,052
11	9,37	1,075	11	8,165	1,053
12	10,02	1,067	12	8,330	1,051
13	10,77	1,074	13	8,511	1,054
14	11,55	1,072	14	8,700	1,054
		1,074	15	8,893	1,051
			16	9,095	1,051
			17	9,303	1,049
			18	9,524	1,051
					1,052

Nous obtinmes de pareilles constances d'autres mesures de mêmes auteurs; pour 2 norm. $AgNO^3$ on a calculé D = 1,041 (chez Morse et Pierce, tableau 6), 1,058 (tableau 3), 1,068 (tableau 4); pour 1 norm. $AgNO^3$: D = 1,047 (tableau 2), 1,050 (tableau 10), 1,070, (tableau 11), 1,074 (tableau 14); pour 1/2 norm. $AgNO^3$: D = 1,057 (tableau 18), 1,111) tableau 19). Pour le moment nous ne voyons aucune dépendance entre D et la concentration du nitrate d'argent.

b) *Sur une surface plane du centre aux périphéries*, d'après les recherches de C. K. Jablczynski (1); nous voyons une excellente constance de D dans le tableau IV (chez C. K. J. tableau 1). La deuxième mesure (*ibid.*, tableau 2) donna une bonne constance d'une moyenne de D = 1,059.

c) *Sur une surface plane des périphéries au centre*. Les mesures donnent une éminente constance de D, comme nous l'observons dans la cinquième rubrique du tableau I. Le coefficient D nous permet de calculer combien d'anneaux vont se former sur la longueur

(1) *Loc. cit.*

par ex. $r_n = 14,668$ mm. si le rayon du premier anneau $r_1 = 16,850$ et du deuxième $r_2 = 16,660$ mm. En supposant D = 1,062, nous obtenons à l'aide de l'équation 8 ;

$$n = 9,96$$

et pourtant il y en a 10.

d) *Dans l'espace.* Comme on ne pouvait pas constater les moments où les anneaux apparaissaient, nous nous bornâmes donc à calculer seulement les valeurs D à l'aide de l'équation 7. Le tableau II contient les nombres obtenus. On voit que la mesure donna aussi une excellente constance de D. Dans les autres mesures non citées ici, il résulta pour D = 1,051 ; 1,049 ; 1,031 ; 1,047 ; 1,049 ; 1,031 ; 1,065 et 1,061.

Comment expliquer cette constance de D ? Nous ne pouvons encore donner de réponse à cetté question, en la réservant toutefois pour des recherches prochaines.

La dépendance 6 (ev. 7 ou 8) qui n'exige pas la connaissance du moment de l'apparition des anneaux, peut servir aux recherches sur les agates. Liesegang voit une analogie entre les couches dans les agates et les anneaux du chromate d'argent dans la gélatine (1), S'il en était ainsi de fait, il faudrait s'attendre à la constance de D pour les agates. Nous trouvons dans le tableau V les nos des couches, leurs distances de la première (évidemment $r_1 = 0$), et enfin le calcul de D.

TABLEAU V. — Agate.

Nos	r_{mm}	D	Nos	r_{mm}	D
1	0	»	8	1,115	1,041
2	0,165	»	9	1,390	1,058
3	0,315	0,909	10	1,665	1,066
4	0,475	0,985	11	1,940	1,058
5	0,605	0,924	12	2,290	1,078
6	0,745	0,960	13	2,635	1,070
7	0,935	1,029			

On voit dans cette mesure que D monte ; dans les autres, que nous ne citons pas, D tombe. Ces résultats ne démentent ni ne confirment la thèse de Liesegang. Seulement une quantité assez nombreuse de mesures pareilles donnerait une réponse suffisante à la probabilité de cette thèse.

(Varsovie, Université, Institut de chimie minérale.)

(1) E. LIESEGANG, *Die Achate*, 1915.

N° 37. — Comparaison entre les températures d'explosions calculées à partir des chaleurs spécifiques et les températures d'explosions calculées à partir des pressions explosives; par H. MURAOUR.

(17.12.1925.)

La température d'explosion d'une poudre ou d'un explosif essayé à la bombe peut être obtenue soit en prenant pour base du calcul la chaleur spécifique du mélange gazeux et le nombre de calories dégagées par la décomposition de 1 kg d'explosif, soit en effectuant le calcul à partir de la pression explosive mesurée et du volume des gaz dégagés par 1 kg. d'explosif.

Jusqu'en 1919 on a admis, en se basant sur d'anciennes expériences, que ces deux modes de calcul conduisaient à des valeurs très voisines de la température d'explosion, ceci à condition de prendre comme base du calcul :

1° Les chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier.

2° Les valeurs de la pression indiquées par les crushers de cuivre de 13/8 tarés statiquement.

(Voir en particulier *Les poudres et explosifs*, de Venin et Chesneau, pages 54 et 55.)

En vue de vérifier cette affirmation, nous avons effectué, en 1919, une série d'expériences à la bombe avec des mélanges contenant des proportions variables de trinitrotoluène et de nitrate d'ammoniaque (mélanges à combustion complète ou avec excès d'oxygène) et avec différents explosifs. Les essais exécutés nous ont conduit aux conclusions suivantes (1) :

1° Pour les basses températures d'explosions, les températures calculées à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier sont *supérieures* aux températures d'explosions calculées à partir des pressions explosives. (Table M.)

Pour un mélange contenant 4 0/0 de trinitrotoluène et 96 0/0 de nitrate d'ammoniaque on trouve :

Température calculée à partir de la pression .... 1275°
Température calculée à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier .... 1526°

A haute température, au contraire. les températures d'explosions calculées à partir des chaleurs spécifiques Mallard et Le Chatelier sont *inférieures* aux températures calculées à partir de la pression. C'est ainsi que pour la dynamite-gomme à combustion complète on obtient :

Température d'explosion calculée à partir de la pression (table M) .... 3569°
Température d'explosion calculée à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier .... 3213°

(1) *C. R.*, t. 169, p. 723. — *Annales des Mines*, mars 1920.

et pour la tétranitropentaérythrite à combustion presque complète :

Température calculée à partir de la pression (table M)...... 3253°
Température calculée à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier .... 3190°

2° Les températures d'explosions calculées soit à partir des pressions explosives déduites de la table de tarage statique des crushers de 13/8, soit à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier sont certainement inférieures aux températures réelles. Pour le démontrer nous avons opéré de la manière suivante : Nous avons introduit dans la bombe des fils fins de platine et recherché, en faisant varier la proportion de nitrate d'ammoniaque, un mélange trinitrotoluène-nitrate d'ammoniaque produisant tout juste un début de fusion à l'extrémité des fils. Nous avons obtenu ce résultat avec un mélange à 7 0/0 de trinitrotoluène. La température d'explosion de ce mélange était certainement un peu supérieure à 1764°, température de fusion du platine. Or, pour ce mélange, le calcul donne :

A partir de la pression .... 1486°
A partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier. 1697°

Ces expériences montraient donc :

1° Que contrairement à l'opinion admise il n'y avait pas accord entre les températures d'explosions calculées à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier et les températures d'explosions calculées à partir de la pression.

2° Que les pressions déduites de la table de tarage statique devaient être inférieures aux pressions réelles puisqu'on observait la fusion du platine avec un mélange qui n'aurait dû avoir, d'après la pression mesurée, qu'une température d'explosion de 1486°.

3° Que les chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier étaient certainement trop élevées puisqu'elles conduisaient :

A) Pour le mélange à 7 0/0 de trinitrotoluène à une température d'explosion inférieure au point de fusion du platine;

B) Pour les explosifs à haute température d'explosion à une température très inférieure à celle calculée à partir de la pression, même non corrigée de l'influence du refroidissement par les parois, alors que la pression mesurée était au contraire très certainement inférieure à la pression réelle comme le montrait l'expérience exécutée avec le mélange à 7 0/0 de trinitrotoluène.

Dans ces essais, exécutés en 1919, nous n'avions pas corrigé les pressions mesurées de l'influence du refroidissement par les parois, nos essais destinés à déterminer l'importance de cette correction n'ayant été terminés que quelques mois plus tard (1) (2).

(1) Dans les essais à la bombe, entre le début de l'inflammation et le moment du maximum de pression, les gaz cèdent aux parois un certain nombre de calories, ce qui entraine une chute de la pression. Afin de connaitre avec autant de précision que possible la pression vraie, il importe de déterminer l'importance de cette perte. Nous avons

Sur l'initiative de M. l'inspecteur général Vieille, nous avions entrepris, en 1919, une étude en vue de mesurer les pressions abso-

expérimentalement étudié cette question en 1919 (*Mémorial des Poudres*, t. 20, 3ᵉ fascicule. *Mémorial de l'Artillerie française*, 1924, p. 339) et formulé une théorie du phénomène dans le *Mémorial de l'Artillerie française*, 1925, p. 460). A ce dernier travail nous devons apporter une légère rectification :

Le fait que la perte 0/0 sur la pression absolue paraît sensiblement indépendante de la température des gaz produits par la combustion de la poudre semble indiquer, non pas que la perte est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la température absolue, mais qu'elle est proportionnelle à la quantité totale d'énergie contenue dans les gaz. Ceci revient à admettre que la perte par les parois ne dépend pas seulement de l'énergie cinétique des molécules, qui seule détermine T, mais aussi de l'énergie de rotation et de vibration, particulièrement importante pour les gaz triatomiques.

Les nouvelles et très nombreuses expériences effectuées sur la question de la perte par les parois par l'ingénieur des Poudres Barlot (*Mémorial des Poudres*, t. 21, p. 415 et 433) sont en complet accord avec la théorie que nous avons formulée dans la note du *Mémorial de l'Artillerie*.

(2) Nos expériences ont montré, et ce fait a été confirmé par les expériences de Burlot, que la perte par les parois n'est pas proportionnelle au temps. Pour des expériences exécutées dans une bombe de 150 cmc. et à la densité de chargement de 0,2

$$\left(\text{Rapport } \frac{\text{Surface des parois de la bombe}}{\text{poids de poudre}} = 7,774\right)$$

la perte est :

En 5	millisecondes de	4 0/0	sur la	pression	absolue
En 15	—	5 0/0	—	—	—
En 30	—	6 0/0	—	—	—
En 45	—	7 0/0	—	—	—

L'allure particulière de la courbe pourrait trouver son explication dans l'hypothèse suivante : Le phénomène aurait deux phases bien distinctes.

1ʳᵉ *Phase*. — Perte relativement importante, due à la condensation de la vapeur d'eau au contact des parois froides de la bombe, ce qui doit faciliter considérablement l'échange des calories. Cette perte, se produisant au début de la combustion, serait à peu près *indépendante de la durée totale de combustion de la poudre ou de l'explosif*. Cette première phase prendrait fin au moment où les parois atteignent la température critique de la vapeur d'eau soit 374°.

2ᵉ *Phase*. — Perte plus faible, uniquement due au choc des molécules *gazeuses* contre les parois, et pratiquement proportionnelle à la durée totale de combustion ou plus exactement à l'aire totale de la courbe pression-temps. Cette dernière réserve est importante car, pour les explosifs pulvérulents ou faiblement comprimés, l'aire de la courbe pression-temps est, à égale durée de combustion, beaucoup plus considérable que pour les poudres colloïdales.

Dans cette hypothèse, au moment du maximum de pression, la température du métal à l'intérieur de la bombe ne serait pas encore assez élevée pour influencer d'une façon sensible l'échange de température entre les gaz et les parois.

Cette hypothèse pourrait être vérifiée en exécutant des expériences avec une poudre ne donnant pas naissance par combustion à de la

lues par la mesure de l'accélération d'un piston libre, mais nous avions dû presque aussitôt abandonner ces essais pour aller prendre à la Commission Interalliée de contrôle en Allemagne la direction du Service chimique. Ces essais ont été repris et considérablement développés par l'ingénieur Burlot, qui a publié le résultat de ses expériences dans le *Mémorial des Poudres*, 1923, t. **20.** Burlot a montré que la table de tarage statique des crushers de 13/8 actuellement règlementaire devait subir une correction importante atteignant 12,7 0/0 dans la région de 2500 kg. Utilisant ces nouveaux résultats nous avons repris le calcul des essais que nous avions effectués en 1919, en apportant de plus à nos mesures de pression une correction pour tenir compte du refroidissement de la masse gazeuse par les parois de la bombe. En outre, nous avons comparé les températures calculées à partir de la pression, non seulement avec les températures calculées à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier, mais aussi avec les températures d'explosions calculées à partir des nouvelles chaleurs spécifiques déterminées au Laboratoire de Nernst, par Pier-Bjerrum-Siegel, etc., et qui ont été réunies par Neumann dans un travail d'ensemble. (Voir *Mémorial de l'Artillerie française*. 1924, p. 349 et 357 et *Chimie et Industrie*, vol. 10, n° 1, juillet 1923).

Les conclusions de cette nouvelle note peuvent se résumer ainsi :

a) La température d'explosion du mélange 7 0/0 de trinitrotoluène, calculée à partir de la pression déduite de la nouvelle table de tarage (piston libre Burlot) atteint, après correction de refroidissement, 1803°; elle n'est donc plus en contradiction avec la fusion du platine observée à la bombe avec ce mélange.

b) Les températures d'explosions calculées à partir des nouvelles chaleurs spécifiques Pier-Bjerrum-Neumann sont un peu supérieures aux températures d'explosions calculées à partir des nouvelles pressions. Nous avons fait remarquer que cette différence provenait peut-être d'une modification des chaleurs spécifiques sous l'influence de la pression. Les essais de Pier-Bjerrum, exécutés sur des mélanges gazeux, n'ont en effet été effectués qu'à des pressions de l'ordre de quelques atmosphères, alors que, dans les essais d'explosifs à la bombe, les pressions atteignent et dépassent parfois 3000 kgr. par cmq.

A la suite de la publication de nos premiers résultats une Sous-Commission, dite des chaleurs spécifiques, a été créée à la Commission des substances explosives. Au nom de cette Sous-Commission, l'ingénieur Burlot vient de publier dans le *Mémorial des Poudres*, 1924, t. **21** (1), le détail des expériences qu'il a exécutées en vue de comparer les calculs effectués à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier avec les résultats des calculs

vapeur d'eau, poudre noire par exemple, fabriquée avec un charbon de bois ne contenant que des traces d'hydrogène et très fortement comprimée pour obtenir une durée de combustion à peu près proportionnelle à l'épaisseur. Si l'hypothèse formulée est exacte on devrait, dans ces conditions observer une perte par les parois approximativement proportionnelle à la durée de la combustion.

(1) Voir aussi Burlot, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 968.

effectués à partir des pressions explosives. Nous avions opéré, en 1919, avec des mélanges de trinitrotoluène et de nitrate d'ammoniaque, avec de la tétranitropentaérythrite et avec de la dynamite-gomme. L'ingénieur Burlot a opéré avec un mélange contenant 87 0/0 de nitrate d'ammoniaque et 13 0/0 de coton poudre et avec une balistite à 50 0/0 de nitroglycérine; il a effectué de très nombreuses expériences et déterminé en particulier avec beaucoup de soins la correction à apporter pour tenir compte du refroidissement par les parois. Dans son travail les comparaisons sont effectuées non pas en prenant pour base T mais en prenant pour base la force *f* de l'explosif, ce qui naturellement revient au même, mais rend la comparaison difficile avec nos propres expériences. Afin de faciliter cette comparaison nous avons calculé T à partir des résultats expérimentaux publiés par Burlot, de plus, Burlot; n'ayant utilisé dans son travail que les chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier et de Sarrau, nous avons également effectué les calculs en prenant pour base les chaleurs spécifiques de Pier-Bjerrum-Neumann. Les résultats de ces calculs sont réunis dans le tableau annexé à cette note qui permet également la comparaison avec les résultats de nos propres expériences.

L'inspection de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

a) L'accord entre les températures d'explosions calculées à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier et les températures d'explosions calculées à partir de la pression (nouvelle table piston libre) n'existe que pour les très basses températures d'explosions voisines de 1600°. Les pressions déduites de la table statique réglementaire (table M) étant inférieures d'environ 12 0/0 aux pressions déduites de la nouvelle table, il en résulte qu'à basse température les pressions calculées à partir des chaleurs spécifiques de Mallard et Le Chatelier sont *supérieures* aux pressions calculées à partir de la table M.

b) La différence change de sens pour les explosifs à températures d'explosions plus élevées, à 3938° absolus la température Mallard et Le Chatelier est inférieure de 800° à la température calculée à partir de la pression piston libre, la différence atteint 1256° à 4169° absol.

c) Les températures d'explosions calculées à partir des chaleurs spécifiques de Pier-Bjerrum-Neumann sont, à basse température, supérieures d'environ 8 à 10 0/0 aux températures calculées à partir de la pression piston libre (1).

(1) Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cette différence pourrait s'expliquer en admettant une élévation de la chaleur spécifique des gaz sous l'influence de la pression, l'action de la pression étant plus sensible à basse température. Dans le cas de l'expérience exécutée avec le mélange nitrate d'ammoniaque 87 — coton-poudre 13, l'accord pourrait être réalisé en admettant un relèvement des chaleurs spécifiques sous l'influence de la pression d'environ 10 0/0. L'accord pourrait aussi être obtenu en admettant que les pressions piston libre sont encore un peu inférieures, d'environ 8 0/0, aux pressions réelles. On pourrait aussi, naturellement, mettre en doute les valeurs des chaleurs spécifiques déterminées par Pier-Bjerrum, en particulier en ce qui

Comparaisons des températures calculées à partir des chaleurs spécifiques et des températures calculées à partir de la pression.

Nature de la charge	Densité de chargement	Pressions table piston libre corrigées du refroidissement par les parois kgr. cmq.	Température absolue calculée à partir de la pression	Température absolue calculée à partir des chaleurs spécifiques de		Différence entre T absolue Pier-Bjerum et T absolue pressions	Différence entre T absolue Mallard et Le Chatelier et T absolue pressions	Expérimentateur
				Mallard et Le Chatelier	Pier-Bjerum			
47gr,5 nitrate d'ammoniaque...... + 10 gr. poudre noire à combustion complète................	0,396	3124	1632	1629	1803	+ 171°	— 3°	Muraour 1919
87 gr. nitrate d'ammoniaque..... 13 gr. coton poudre.............	0,300	3021	2033	1830	2193	+ 160	— 203	Burlot 1924
39gr,661 d'un mélange : Nitrate d'ammoniaque... 93; Trinitrotoluène.......... 7; Poudre noire à combustion complète.......... 6	0,329	3104	2076	1970	2308	+ 232	— 106	Muraour 1919
25gr,77 d'un mélange : Nitrate d'ammoniaque... 78,7; Trinitrotoluène.......... 21,3; Poudre noire à combustion complète.......... 6	0,229	2365	2922	2647	3065	+ 143	— 275	Muraour 1919
Balistite à 50 0/0 nitroglycérine amorce de coton-poudre.......	0,100	1304	3938	3138	3873	— 65	— 800	Burlot 1924
Dynamite gomme à combustion complète...................	0,200	2794	4469	3213	4613	+ 144	—1256	Muraour 1919

Nota. — Au-dessus de 3000°, les calculs ont été effectués avec les chaleurs spécifiques déduites de la formule d'extrapolation de Kast.

TABLEAU II.

Chaleurs spécifiqes moyennes moléculaires à volume constant, entre 0° et t° d'après les expériences de Pier-Bjerrum.

Températures	CO_2	H_2O	O_2	N_2CO	H_2
0°	6,903	6,331	4,991	4,987	4,905
100	7,211	6,367	5,023	5,043	4,949
200	7,563	6,403	5,087	5,071	4,995
300	7,915	6,439	5,119	5,127	5,039
400	8,223	6,475	5,183	5,155	5,083
500	8,487	6,529	5,215	5,211	5,128
600	8,707	6,583	5,247	5,267	5,173
700	8,927	6,637	5,311	5,312	5,217
800	9,147	6,727	5,343	5,351	5,263
900	9,323	6,835	5,394	5,407	5,297
1000	9,455	6,925	5,439	5,452	5,351
1100	9,587	7,015	5,487	5,491	5,396
1200	9,675	7,132	5,535	5,547	5,441
1300	9,807	7,259	5,567	5,592	5,485
1400	9,895	7,375	5,631	5,631	5,531
1500	10,027	7,501	5,663	5,687	5,575
1600	10,115	7,645	5,711	5,732	5,619
1700	10,247	7,807	5,759	5,771	5,663
1800	10,335	7,987	5,791	5,827	5,709
1900	10,423	8,203	5,855	5,869	5,753
2000	10,467	8,419	5,887	5,911	5,797
2100	10,511	8,635	5,951	5,967	5,843
2200	10,595	8,869	5,983	6,009	5,887
2300	10,687	9,103	6,015	6,051	5,931
2400	10,731	9,337	6,079	6,107	5,977
2500	10,775	9,571	6,111	6,149	6,021
2600	10,819	9,805	6,175	6,191	6,065
2700	10,885	10,057	6,207	6,247	6,109
2800	10,951	10,309	6,239	6,289	6,155
2900	10,995	10,379	6,303	6,331	6,199
3000	11,039	10,849	6,335	6,387	6,245

concerne la vapeur d'eau, mais pour obtenir l'accord il faudrait admettre ici une correction de 20 0/0 sur la chaleur spécifique de la vapeur d'eau. Une correction aussi importante paraît absolument inadmissible, elle serait d'ailleurs en contradiction avec les résultats des expériences de Siegel. (Voir *Mémorial de l'Artillerie française*, 1924, page 373.)

TABLEAU III.

Chaleurs spécifiques moléculaires moyennes de différents gaz entre 0° et t° pour la région 3000-4000°. Calculées à partir de la formule linéaire de Kast.

	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Gaz diatomiques.........	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6
Acide carbonique........	10,95	11,1	11,2	11,4	11,45	11,5
Vapeur d'eau............	10,5	10,9	11,4	11,7	12,1	12,5

On voit que les conclusions que nous avions antérieurement formulées à la suite de nos essais se trouvent complètement vérifiés par les nouvelles expériences de l'ingénieur Burlot.

On remarquera que les chaleurs spécifiques de Pier-Bjerrum-Neumann et, au-dessus de 3000° la formule linéaire de Kast, peuvent être, en pratique, utilisées avec une exactitude suffisante, dans un très large intervalle de température, pour les calculs relatifs aux températures d'explosions.

N° 38. — Sur la structure de l'acide pyruvique ; par M. Paul PASCAL.

(15.2.1926.)

MM. V. Henri et Fromageot (1) ont montré, par l'étude de l'absorption de l'ultra-violet, que l'acide pyruvique se comportait en solution comme un mélange de tautomères cétonique et énolique.

Nous ignorons sans doute encore l'influence quantitative d'un groupement OH voisin d'une double liaison ; il n'a donc pas été possible de calculer la courbe d'absorption relative à la forme énolique pure et d'en déduire la proportion des deux tautomères en équilibre. Mais les résultats de ces deux savants indiquent nettement que la proportion de la forme énolique croît très rapidement quand la dilution augmente.

L'analyse magnétique confirme parfaitement les indications de l'analyse spectrométrique, bien qu'elle paraisse indiquer une proportion plus forte de la forme énolique, et il nous a paru intéressant d'en signaler les résultats.

La susceptibilité moléculaire de la forme cétonique adoptée généralement pour l'acide :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CO^2H$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 27, p. 846.

se calcule par addivité de la façon suivante, au facteur 10^{-7} près :

Apports diamagnétiques.	3 C	— (3 × 60)	— 180
	4 H	— (4 × 29,3)	— 117,2
	O^2 (acide)	— 79,5	— 79,5
Apport paramagnétique.	O (cétone)	+ 17,5	+ 17,5
		Total......	— 359,2

Par contre, la forme énolique, compte tenu du carbone tertiaire en position α par rapport aux deux fonctions oxygénées, donne lieu aux calculs suivants pour la formule :

$$CH^2{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CO^2H$$

Apports diamagnétiques.	3 C	— (3 × 60)	— 180
	4 H	— (4 × 29,3)	— 117,2
	O^2 (acide)	— 79,5	— 79,5
	O (alcool)	— 46	— 46
	2 C_α tertiaires	— (2 × 15,5)	— 31
Apport paramagnétique.	liaison allylique	+ 45	+ 45
		Total......	— 408,5

La différence des deux valeurs théoriques, particulièrement élevée, va nous permettre d'interpréter plus sûrement nos résultats.

Les déterminations directes ont porté sur un acide anhydre récemment distillé et sur sa solution à 90 0/0; des propriétés de cette dernière nous sommes remontés par addivité à celles de l'acide dissous. Voici les résultats des mesures à 18° :

	Susceptibilité spécifique X_s	Susceptibilité X_m moléculaire de l'acide
Acide anhydre	$-4{,}31.10^{-7}$	-370.10^{-7}
Acide à 90 0/0	$-4{,}60.10^{-7}$	-379.10^{-7}

Si l'on pouvait admettre une variation linéaire de la susceptibilité des mélanges des deux tautomères, il y aurait environ 20 0/0 de forme énolique dans l'acide liquide à 18° et 38 0/0 dans la solution à 90 0/0. Mais des recherches encore inédites nous ont montré que l'additivité n'est pas toujours le cas des binaires contenant des éléments ou des particularités de structure susceptibles de mettre en jeu des affinités résiduelles, et nous nous contenterons de l'accord qualitatif très net avec les données de l'analyse spectrale.

Les sels solides nous ont permis de remonter également à la constitution de l'acide pyruvique ; c'est ainsi que nous avons obtenu les chiffres suivants :

	X_m du sel	X_m calculé pour l'acide
$(CH^3COCO^2)^2Pb, H^2O$ ...	-1237.10^{-7}	-360.10^{-7}
$(CH^3COCO^2)Ag$	-645.10^{-7}	-364.10^{-7}

Sans être contradictoires avec les chiffres de MM. V. Henri et Fromageot, pour qui, en solution diluée, les alcalis déplacent l'équilibre en fonction de la forme énolique, ces résultats montrent que dans ses sels, à l'état solide, l'acide pyruvique a la forme purement cétonique.

Le caractère labile de l'acide pyruvique paraît donc nettement établi, et, comme il se manifeste surtout en solutions diluées, le phénomène présente un intérêt particulier, si l'on songe au rôle physiologique que l'on fait souvent jouer à ce corps.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 39. — Sur l'hydrogène actif et l'hydrogénation catalytique à distance; par M. Raymond HOCART.

(27.11.1925.)

Dans un travail récent sur l'hydrogène actif (1) — travail auquel j'ai participé — il a été montré que l'hydrogène était réellement activé lorsqu'il était exposé à l'action des décharges électriques sous pression très réduite, mais qu'en revanche, aucune activation n'était décelable dans l'hydrogène ayant passé sur un catalyseur, contrairement à ce qui avait été annoncé par d'autres auteurs, et particulièrement par MM. Mitchell et Marshall (2).

Il semble d'ailleurs paradoxal que l'hydrogène puisse s'activer au contact du platine divisé, alors qu'on sait que l'hydrogène actif est détruit par contact avec les métaux.

Bonhœffer (3), en particulier, a montré dans un mémoire paru peu de temps avant celui qui a été mentionné plus haut (1), que des métaux, répandus en couche mince sur le réservoir d'un petit thermomètre exposé dans de l'hydrogène activé par la décharge électrique, s'échauffaient fortement, mais inégalement, révélant ainsi la destruction de l'hydrogène actif qui s'accomplit à leur contact. Il a montré aussi que l'ordre dans lequel se classent les métaux, quant à leur pouvoir de décomposer l'hydrogène actif, coïncide sensiblement avec l'ordre de la surtension électrolytique propre à ces métaux, quand ils sont employés comme électrodes négatives, le platine se plaçant en tête.

Cependant, les expériences de MM. Mitchell et Marshall ont un tel aspect de précision que j'ai cru devoir les contrôler une fois de plus, avec des précautions nouvelles, et les étendre à des métaux divisés autres que le platine.

J'ai repris dans ce but le mode opératoire déjà décrit (1) et l'appareil que représente la figure.

(1) H. Copaux, H. Perpérot et R. Hocart, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 141.

(2) Mitchell et Marshall, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2448.

(3) Bonhœffer, *Zeit. physik. Ch.*, 1924, t. **113**, p. 199.

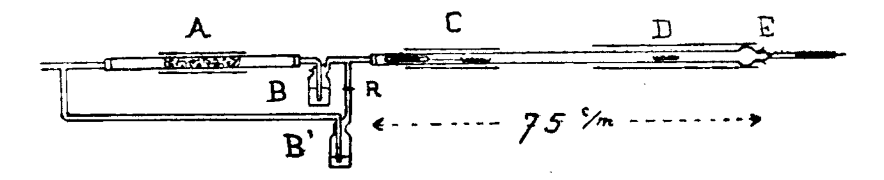
L'oxyde de cuivre provenait d'un même lot d'hydroxyde pur, précipité par la potasse, lavé, calciné à la moufle, puis mis en réserve; pour chaque expérience, un échantillon de 0gr,2 était recuit à 700° pendant 10 minutes dans un four électrique horizontal, afin de chasser chaque fois et de la même manière, l'humidité absorbée.

L'oxyde, placé dans une nacelle, était refroidi en vase clos, puis introduit par le rodage E dans la région D du tube-laboratoire. A quelque distance, en C, une nacelle contenait le catalyseur choisi; un aimant permettait à l'opérateur, grâce à un attelage magnétique, d'amener la nacelle contenant le catalyseur au contact de la nacelle d'oxyde de cuivre.

L'hydrogène employé contenait au sortir du réservoir environ 0,9 0/0 d'oxygène. Il était désoxygéné le plus complètement possible par passage sur une colonne d'amiante platinée (A) chauffée à 400°, et pouvait être au besoin partiellement réoxygéné par mélange avec un peu d'hydrogène n'ayant pas passé sur la colonne platinée, grâce à une dérivation qu'indique la figure.

Le point de réduction commençante de CuO était décelé par la liquéfaction de petits grains de $CaCl^2$ — projetés avant chaque expérience — sur la paroi intérieure du tube E; on observait au microscope la modification des contours qui se produisait brusquement au moment de la réaction.

A plusieurs reprises, au cours de cette série d'essais, le point de réduction de CuO seul a été mesuré et trouvé toujours compris entre 136°,5 et 139°.



Cette température, assez différente des températures observées dans les expériences antérieures (1), qui s'échelonnaient entre 115° et 127°, indique l'influence déjà notée (1) du mode de préparation de l'oxyde et du degré de calcination préalable sur le point de réduction de cet oxyde; aussi a-t-il paru convenable, dans les expériences présentes, de se placer toujours dans les mêmes conditions de préparation et de calcination.

Un catalyseur à l'amiante platinée, aussi semblable que possible à celui de Mitchell et Marshall et préparé suivant la recette de Lunge, a d'abord été essayé. L'oxyde de cuivre a commencé à se réduire à 137°,5 dans une expérience et à 139°,5 dans une autre.

La même expérience a été faite avec un certain nombre de métaux, tous préparés au moment même de leur utilisation sous une forme très divisée, afin de leur communiquer le plus haut pou-

voir catalytique possible, et l'on a observé pour chacun les points de réduction suivants :

Métaux essayés		Température de réduction de CuO
CuO seul		136°,5 139°
Pd en mousse	chauffé préalablement dans l'hydrogène à 450°	137°,5 138°
Pt du $PtCl^6K^2$ précipité par $HCO^2Na + CO^3Na^2$	360°	137°,5
Co de l'hydroxyde	450°	136°
Ag du carbonate	210°	142°,5
Ag du nitrate précipité par Zn	200°	137°
Ni de l'hydroxyde	400°	136° 133° 138°,5
Mo en fils décapés par NO^3H.	400°	132°
Fe de l'oxalate	400°	138°,5
Cu de l'hydroxyde	340°	135°
Cd du sulfate précipité par Zn	250°	142°
Tl du nitrate précipité par Zn	200°	142°,5
Hg	»	139°,5

Avec le sodium foudu, on a trouvé 141°,5 comme point initial de réduction pour CuO.

En outre, j'ai fait quelques expériences sous pression réduite, dans un tube horizontal où l'on pouvait à volonté faire circuler de l'hydrogène, sous le vide de la trompe à eau. Un catalyseur contenu dans une nacelle était placé à proximité immédiate d'une nacelle de MoO^3, préparé par calcination du molybdate d'ammoniaque à 400° dans O^2; le catalyseur pouvait être porté jusqu'à 350-380° par un manchon électrique chauffant, tandis que l'oxyde molybdique contigu était maintenu à température ordinaire par un enroulement extérieur de papier humide.

Aucun bleuissement appréciable de MoO^3 n'a été décelé, ni avec des pastilles platinées très actives, ni avec une feuille de Pd.

Il a été vérifié, en outre, au cours des expériences faites sur l'ensemble des métaux cités ci-dessus, que le point de réduction commençante de CuO n'était affecté ni par l'introduction d'une trace d'oxygène dans le gaz hydrogène, ni par les variations de la pression extérieure.

En somme, dans aucune de nos expériences ici rapportées, pas plus que dans celles auxquelles elles font suite, il n'a été constaté un seul cas d'hydrogénation catalytique à distance et d'abaissement du point de réduction de l'oxyde de cuivre, exposé dans de l'hydrogène ayant passé sur un métal divisé.

J'ai essayé de résoudre la contradiction entre les observations de MM. Mitchell et Marshall et les miennes en me mettant en rapport avec ces Messieurs par l'intermédiaire de M. le Professeur Donnan, chez qui leurs expériences ont été faites, mais MM. Mitchell et Marshall étant maintenant dispersés, j'ai dû renoncer à cette tentative d'éclaircissement et me borner à publier la note présente.

Depuis sa rédaction, une possibilité d'erreur dans le dispositif de Mitchell et Marshall m'est apparue, après lecture d'un mémoire récent de A. Bach (1). Bach a essayé d'activer l'hydrogène, comme d'autres l'ont fait ou cru le faire avant lui, par contact du gaz avec du platine ou du palladium, chauffés à 800°; il prend les métaux sous des formes diverses, de mousse, de fil enroulé en spirale, de tube capillaire parcouru par l'hydrogène, fait aussitôt passer le gaz sur du soufre froid et décèle l'H^2S par un papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb. Il constate que même à blanc et sans introduction de soufre, le platine ou le palladium, chauffés à 800°, dégagent des quantités très appréciables de H^2S, dont on ne les débarrasse qu'en prolongeant le chauffage pendant plus d'une heure; replacés, après cette épuration, au contact de l'air, ils adsorbent à nouveau des composés sulfurés, surtout dans l'atmosphère d'un laboratoire. et réchauffés dans l'hydrogène à 800°, dégagent de l'H^2S comme auparavant.

Cela montre d'abord que le soufre, comme nous l'avous dit nous-mêmes dans notre mémoire antérieur, est un réactif à écarter de toutes ces expériences sur l'hydrogène actif.

Cela conduit aussi à se demander si des traces de H^2S ne se sont pas introduites dans l'appareil de Mittchel et Marshall, où l'hydrogène pénétrait par compression au travers d'un tube de palladium rougi dont la sulfuration ne paraît pas avoir été mise eu question. Est-ce que ces traces de H^2S seraient capables de hâter le déclanchement de la réduction de CuO par l'hydrogène normal? C'est ce qu'il faudrait établir par de nouvelles expériences.

N° 40. — Action de la silice sur quelques sulfates métalliques; par Mlle Germaine MARCHAL.

(12.1.1926.)

La silice agit sur les sulfates métalliques pour en déplacer l'acide sulfurique plus volatil, ce qui résulte de la « loi de volatilité » énoncée par M. Matignon en généralisant les lois de Berthollet (2).

(1) A. Bach. *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 1388.
(2) C. Matignon, *Bull. Soc. Chim.* 1925, (4), t. **37**, p. 504.

Ces réactions sont fortement endothermiques : on a par exemple :

$$SO^4Ca + SiO^2 = SiO^2.CaO + SO^2 + {}^1/_2 O^2 \ldots\ldots\ldots \quad -99{,}2 \text{ Cal}$$
$$SO^4Ba + SiO^2 = SiO^2.BaO + SO^2 + {}^1/_2 O^2 \ldots\ldots\ldots \quad -122{,}3$$

Elles se produisent donc à des températures élevées; l'anhydride sulfurique mis en liberté se décompose partiellement lui-même en gaz sulfureux et oxygène, et à ces hantes températures, les proportions d'anhydride sulfurique sont peu importantes relativement à celles des deux antres gaz.

J'ai étudié l'action de la silice sur les sulfates de calcium, baryum et magnésium. H. O. Hofman et W. Mostowitsch, en chauffant les mélanges correspondant à la composition des différents silicates dans une nacelle de platine placée dans un tube de quartz parcouru par un courant d'air, avaient trouvé que la silice commence à réagir sur le sulfate de chaux (1) et sur le sulfate de baryte (2) vers 1000° C. J'ai montré que ces réactions donnent lieu à des équilibres réversibles : en chauffant le système, la pression atteint au bout d'un certain temps une valeur déterminée pour une température fixe; en laissant ensuite refroidir doucement, on constate que les gaz réagissent sur le silicate formé, rentrant ainsi petit à petit en combinaison, et si le refroidissement est suffisamment lent, la recombinaison est totale, c'est ce que nous avons toujours réalisé dans nos expériences, une fois l'établissement de la courbe commencé. Par suite, pour mesurer la pression d'équilibre correspondant à ces systèmes, on peut opérer par échauffement ou par refroidissement, et on arrive à des valeurs très voisines : ainsi, à 1190° C, par échauffement du système $SiO^2 + SO^4Ba$, on trouve une pression totale d'équilibre de 4cm,8, tandis que par recombinaison des gaz préalablement dégagés, on arrive à la valeur 5cm,1.

Une fois l'équilibre établi, si l'on enlève des gaz de l'enceinte de réaction, un nouveau dégagement gazeux se produit aussitôt, la pression augmente et reprend une valeur qui n'est pas toujours identique à la pression d'équilibre précédente, comme nous l'avons observé avec le sulfate de chaux et la silice : nous supposons que le système devient polyvariant par suite de modifications telles que la dissolution d'une des phases dans l'autre, du silicate formé dans le sulfate de chaux. Avec les sulfates de baryum et de magnésium, les différentes valeurs des pressions obtenues après avoir enlevé plusieurs fois des gaz se rapprochent davantage, et ne sont peut-être dues qu'à des erreurs d'expérience.

Le dispositif expérimental employé dans ces mesures, le même que celui qui a servi à l'étude de la dissociation des sulfates métalliques, a été décrit longuement ailleurs (3) : j'indiquerai seulement ici que les mélanges étaient chauffés dans le vide dans un tube de

(1) H. O. HOFMAN et W. MOSTOWITSCH, *Trans. of the American Institute of Mining Engineers*, 1909, t. 39, p. 640.

(2) W. MOSTOWITSCH, *Metallurgie*, 1909, t. 6, p. 450 et *Stahl und Eisen*, 1910, t. 30, p. 1351.

(3) Mlle Germaine MARCHAL, *Thèse de doctorat*, Paris, 1925 et *Journ. de Chim. Phys.*, 1925, t. 22, p. 421.

porcelaine de Bayeux en forme de gros thermomètre, placé dans un four électrique à résistance de platine; la pression d'équilibre était mesurée au moyen d'un manomètre à mercure communiquant avec le tube de réaction par la tige capillaire ou rendue telle de ce dernier. Les hauteurs de mercure étaient mesurées au moyen d'un cathétomètre, et la température du four connue par un couple platine-platine rhodié de M. Le Chatelier.

Chacun des sulfates, après purification, était réduit en poudre extrêmement fine; du cristal de roche, bien transparent, après étonnement dans l'eau froide, était également porphyrisé, et la quantité convenable de silice était pulvérisée intimement avec le sulfate dans les proportions correspondant aux trois réactions suivantes :

$$SO^4Ca + SiO^2 = SiO^2.CaO + SO^2 + {}^1/_2O^2$$
$$SO^4Ba + SiO^2 = SiO^2.BaO + SO^2 + {}^1/_2O^2$$
$$SO^4Mg + SiO^2 = SiO^2.MgO + SO^2 + {}^1/_2O^2$$

Il est en effet nécessaire, quand il s'agit de réactions entre corps solides, d'améliorer le contact entre ces corps, et par suite de les réduire en poudre extrêmement ténue et de bien les mélanger; aussi, pour assurer encore un contact plus intime agglomérions-nous les mélanges précédents en pastilles que l'on fragmentait pour les introduire dans le tube de réaction.

Le vide étant fait dans l'appareil, nous chauffions le mélange vers 500° pendant un jour ou deux de façon à éliminer les dernières traces d'eau adhérant toujours aux produits et aux appareils, malgré toutes les précautions de dessiccation séparée que nous prenions toujours, c'est-à-dire calcination des sulfates, de la silice, séchage du tube de porcelaine, du tube manométrique, etc...

Pour déterminer la pression d'équilibre, on réglait la température du four à la température désirée et on observait la marche de la colonne manométrique; quand la pression ne variait plus pendant une demi-heure ou une heure, la température restant fixe, on adoptait cette valeur comme pression d'équilibre.

Voici les résultats obtenus avec les trois sulfates étudiés.

Sulfate de chaux. — Le sulfate de chaux était préparé à partir de la chaux pure en passant par l'oxalate de chaux. Pour cela, on dissout du carbonate de chaux pur dans l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'ammoniaque pour éliminer le fer qui pourrait s'y trouver. On précipite alors la chaux à l'état d'oxalate pour séparer la magnésie. L'oxalate était calciné jusqu'à poids constant, et la chaux pure ainsi obtenue dissoute dans l'acide chlorhydrique. Après neutralisation par l'ammoniaque, on ajoute un léger excès de sulfate d'ammoniaque : le sulfate de chaux précipite; on le lave, sèche et calcine au rouge au moufle.

Dans notre première expérience, nous avons employé de la silice gélatineuse, préparée par décomposition de l'eau par le fluorure de silicium.

La réaction commence vers 870°, donnant nettement lieu à une pression d'équilibre à une température fixée. Comme je l'ai déjà dit, après chaque détermination, je refroidissais lentement de façon

à faire rentrer en combinaison tout le gaz dégagé et à refaire le vide dans l'appareil.

Le tableau suivant indique les valeurs des pressions totales obtenues :

TABLEAU I.

Pressions totales d'équilibre dans l'action de la silice amorphe sur le sulfate de chaux.

Températures degrés C	Pressions totales centimètres	Températures degrés C	Pressions totales centimètres
940°	1,05	1190°	27,2
1000	2	1220	36,5
1030	3,4	1230	44
1100	9,4	1250	57,5
1130	14,5	1260	64,9
1170	21,9	1280	81,7

J'ai recommencé une seconde série d'expériences avec le cristal de roche, avec l'espoir de mettre en évidence par la nouvelle courbe ainsi déterminée, la différence des chaleurs de formation des deux variétés de silice amorphe et cristallisée. La sensibilité de la méthode employée ne m'a pas permis de faire cette différenciation, car comme l'indique la figure 1, les pressions totales d'équilibre obtenues dans cette seconde série d'expériences et qui sont données par le tableau II, se placent sur la courbe dressée à partir des valeurs correspondant à la silice amorphe.

TABLEAU II.

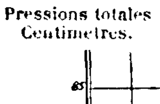
Pressions totales d'équilibre dans l'action du cristal de roche sur le sulfate de chaux.

Températures degrés C	Pressoins totales centimètres	Températures degrés C	Pressions totales centimètres
1000°	1,2-2,8	1190°	28,2
1030	3,5	1200	30
1060	4,9	1230	44
1090	8,7	1240	50,5
1150	18,5	1255	62,9

Sur cette même figure, j'ai indiqué la courbe de décomposition du sulfate de chaux seul par la chaleur, que j'ai déterminée précédemment (1). On voit nettement que pour une même température

(1) M[lle] Germaine MARCHAL, *Thèse de doctorat*. Paris, 1925, p. 97.

la pression d'équilibre est notablement supérieure en présence de silice, d'où l'application possible de cette réaction à la récupération de l'acide sulfurique des grandes quantités de gypse existant à la surface de la terre, le silicate de chaux obtenu pouvant servir de matière première dans la préparation des ciments. Ce problème fut très travaillé en Allemagne déjà avant la guerre : après de nombreuses expériences faites tant au laboratoire que sur une échelle industrielle, les Farbenfabriken à Leverküsen ont réussi à mettre au point un procédé économique qui donne actuellement toute satisfaction : l'usine qui l'exploite produit par mois environ 900 t.



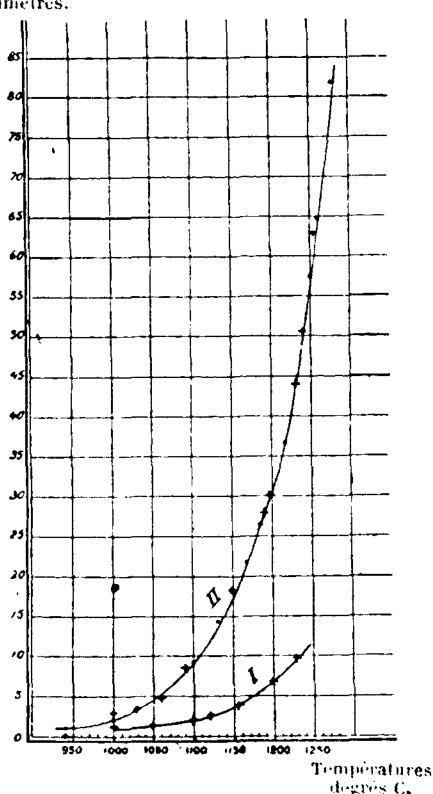


Fig. 1.

I. — Dissociation du sulfate de chaux.

II. — Action de la silice sur le sulfate de chaux :

{ . points : silice amorphe
{ + croix : quartz

d'anhydride sulfureux et 1000 t. de clinker de ciment (1). D'après les statistiques établies, ce procédé fournirait le 1/5 de la production

(1) W. J. Muller, *Zeit. angew. Ch.*, n° 37, 10 septembre 1925.

du ciment allemand si la quantité totale d'acide sulfurique produite en 1913, était préparée à partir de 1,7 millions de tonnes de gypse. C'est un exemple de plus où l'industrie allemande, par suite du travail acharné et systématique de ses chimistes et de ses techniciens, a réussi à mettre au point une réaction de laboratoire sur une échelle industrielle et à surmonter les difficultés plus ou moins grandes inhérentes à toute exploitation nouvelle.

Sulfate de baryum. — Le sulfate de baryum pur a été préparé par précipitation d'une solution de chlorure de baryum pur par un excès d'acide sulfurique pur.

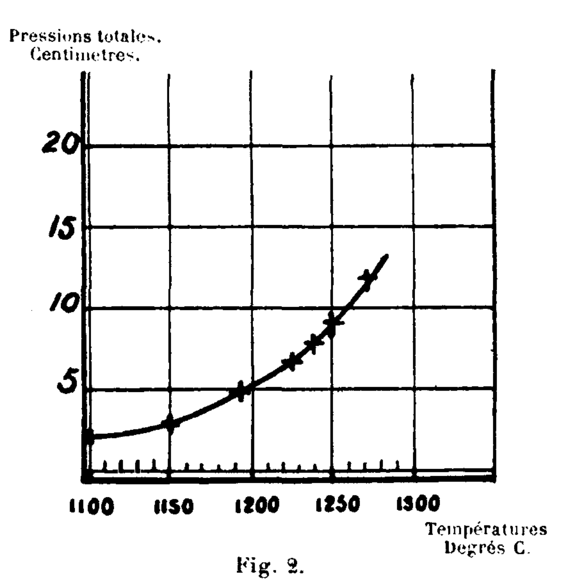


Fig. 2.

Action de la silice sur le sulfate de baryum.

TABLEAU III.

Action de la silice sur le sulfate de baryum.

Températures degrés C	Pressions totales centimètres	Températures degrés C	Pressions totales centimètres
1100°	2,3	1225°	7,1
1150	3,4	1240	8,2
1190	4,8 et par abaissem^t de température 5,1	1250	9,4
		1270	12

Lorsqu'il est chauffé seul, il commence à se dissocier à 1510° (1), tandis que j'ai observé qu'en présence de silice, le dégagement gazeux débute vers 1025°.

Le tableau III renferme les pressions totales d'équilibre obtenues et qui ont permis de dresser la courbe représentée par la figure 2.

A toutes ces températures où la silice chasse l'acide sulfurique du sulfate de baryte, celui-ci resterait inaltéré s'il était seul.

Sulfate de magnésium. — J'ai préparé du sulfate de magnésium pur en passant par l'intermédiaire du carbonate : pour cela, je suis partie de sulfate déjà pur du commerce, ne donnant aucun précipité, ni à l'hydrogène sulfuré, ni au sulfhydrate d'ammoniaque, et j'ai effectué une double décomposition en liqueur étendue au moyen de carbonate de soude pur. Le carbonate de magnésium obtenu, bien lavé, est traité par de l'acide sulfurique pur jusqu'à neutralité au tournesol sensible, puis mis à cristalliser. L'hydrate obtenu, $SO^4Mg.7H^2O$ est chauffé au moufle vers 300° jusqu'à poids constant et donne le sulfate anhydre.

Chauffé dans le vide, le sulfate anhydre commence à se décomposer vers 880° C (2); l'addition de silice abaisse à 680° ce début de décomposition et donne lieu aux pressions totales d'équilibre indiquées dans le tableau IV et représentées par la figure 3.

Sur cette même figure, j'ai porté la courbe de décomposition du sulfate de magnésium par la chaleur seule, que j'ai étudiée pré-

TABLEAU IV.

Action de la silice sur le sulfate de magnésium.

Températures degrés C	Pressions totales centimètres	Températures degrés C	Pressions totales centimètres
700°	0,6	960°	32,7
750	1,8	965	37,2
800	4,4		par refroidissemt
850	7,2	970	43,3
880	12	988	51,5
890	12,6	990	54,8
902	15,7	1000	61,5
910	18,7-19	1010	67
930	22,6-22,5	1020	115,5
940	23,4	1030	120

cédemment (3); ces deux courbes sont tout à fait correspondantes,

(1) O. DOELTZ et H. MOSTOWITSCH, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 146 et *Metallurgie*, 1909, t. 6, p. 450.

(2) Mlle Germaine MARCHAL, *Thèse de doctorat*, Paris, 1925, p. 47.

(3) Mlle Germaine MARCHAL, *Thèse de doctorat*, Paris, 1925, p. 47 et 53.

la courbe de dissociation étant décalée vers les basses températures par l'action de la silice, qui, là encore, facilite beaucoup la décomposition.



Fig. 3.

I. — Dissociation du sulfate de magnésium.

II. — Action de la silice sur le sulfate de magnésium.

(Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France.)

N° 41. — La décomposition autocatalytique de l'acide hyposulfureux; par M. C. K. JABLCZYNSKI et Mme Z. WARSZAWSKA-RYTEL.

(9.1.1926.)

Données historiques. — La dissolution de l'hyposulfite de soude reste transparente aux premiers moments après l'acidification; seulement après plusieurs secondes apparaît un trouble qui s'accroît graduellement à cause de la précipitation du soufre.

H. Landolt (1) examinait ce fait en mesurant le temps jusqu'au moment où le trouble apparaît; plus la solution de l'hyposulfite est concentrée ou la température élevée, plus cette période est courte. G. Foussereau (2) mesurait la conductibilité électrique de la solution acidulée de l'hyposulfite; la conductibilité abaissait avec le temps; l'auteur obtint une ligne courbe avec le point d'inflexion et expliqua ce cours par l'influence accélératrice du soufre précipité.

A. Colefax (3) titrait par l'iode la solution d'acide hyposulfureux; il arriva à la conclusion que la décomposition de cet acide n'est pas complète. A. F. Holleman (4) exécuta une intéressante épreuve : une solution acidulée de l'hyposulfite de soude, qui se trouble après 30′, fut neutralisée déjà après 5″ et il aperçut après quelque temps que le soufre se précipite quand même; de là il conclut que l'acide hyposulfureux commence à se décomposer immédiatement après l'acidification, mais que la précipitation du soufre s'accomplit lentement. H. Oettingen (5) continue les mesures de Landolt en examinant le moment où l'opacité apparaît; l'auteur confirme le fait que la vitesse de décomposition monte avec l'augmentation des H·-ions, ce qu'il attribue à l'influence « catalytique » de ces ions dans le sens de la réaction :

$$S^2O^{3''} + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO^{3'} + S \quad (1)$$

Cette réaction est réversible, car l'addition de l'acide sulfureux retient sa vitesse.

Grünthal et Riesenfeld (6) soutiennent que le parcours de la réaction est compliqué; il s'y formait aussi des acides $H^2S^2O^6$, $H^2S^5O^6$, H^2SO^4 quoique en petites quantités.

On voit de tout cet exposé que la cinétique de décomposition de $H^2S^2O^3$ n'est pas expliquée exactement; en outre la méthodique des recherches laisse beaucoup à désirer; la mesure iodométrique ne mène pas au but, car dans la titration participent $H^2S^2O^3$, H^2SO^3 et

(1) *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 2958.
(2) *Ann. chim. phys.* (6), 1888, t. **15**, p. 533.
(3) *Journ. chem. Soc.*, 1892, p. 174.
(4) *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1895, t. **14**, p. 71. *R. Zeit. phys. chem.*, 1895 t. **17**, p. 753.
(5) *Zeit. phys. chem.*, 1900, t. **33**, p. 1.
(6) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1924, t. **36**, p. 1446.

le soufre précipité; la mesure de conductibilité électrique est de même compliquée. Il n'y a que les mesures d'opacité pendant *tout le parcours* de la réaction qui peuvent conduire à résoudre le problème. C'est cette voie que nous avons adoptée.

Mode d'expérience. — Nous avons mesuré l'intensité de l'opacité à l'aide du spectrophotomètre Kœnig-Martens comme dans les mémoires précédents (1). Nous posâmes la cuve d'absorption devant une des fentes du spectrophotomètre; l'autre fente était éclairée directement par la lumière d'une poire mate. L'épaisseur de la couche du liquide = 15 mm. On s'est servi pour les mesures de lumière jaune. Pendant toute la mesure le liquide était agité. Largeur des fentes = 1 mm. Température de chambre ± 17°C.

Solutions. — Nous préparâmes une solution de 0^mol^,1 de $Na^2S^2O^3$ par la dissolution de l'hyposulfite de soude pur dans l'eau, puis en faisant bouillir cette solution pendant une demi-heure pour faire éliminer SO^2 et les germes du soufre, ensuite en le filtrant et complétant jusqu'à un litre; nous mesurâmes le titre à l'aide de 0,1 *n* de $K^2Cr^2O^7$ et KI. On employait comme acide exclusivement HCl dans des concentrations de 0,50 à 5,0 norm.

Excès de l'acide chlorhydrique. — Nous exécutâmes 3 mesures N° 1-3 en prenant : 5 cc. de 0^mol^,1 de $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. d'eau + 5 cc. de *m*-norm. de HCl, où *m* exprime 0,50, 1,0 et 5,0. Nous avons dans la première rubrique du tableau I les temps t en minutes; dans la seconde les angles α; dans la troisième les degrés relatifs d'opacité x :

$$x = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0} \tag{2}$$

où α_0, α et α_∞ expriment les angles : initiaux, dans les temps t et finaux après la décomposition complète d'acide hyposulfureux; x exprime en même temps la partie de l'acide hyposulfureux qui subit la décomposition dans le temps t.

C. K. Jablczynski avait posé l'équation suivante (2) pour la vitesse de coagulation des colloïdes :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = kt \tag{3}$$

En la divisant par ($\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0$) nous obtenons :

$$x = \frac{k}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0} t = k_1 t \tag{4}$$

ou mieux encore dans la forme de différence :

$$x_2 - x_1 = k_1(t_2 - t_1) \tag{5}$$

(1) *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1286.
(2) *Loc. cit.*

TABLEAU I.

5 cc. $0^{mol},1$ $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. l'eau + 5 cc. *m* norm. HCl

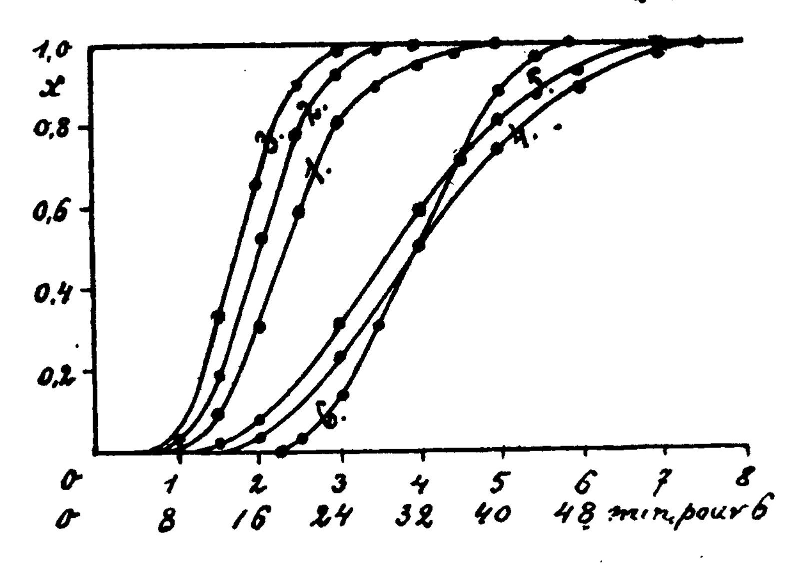
t min.	N° 1 *m* = 0.5			N° 2 *m* = 1.0		N° 3 *m* = 5.0	
	α^0	x	k_1	α^0	x	α^0	x
0	42,0	0	»	40,6	0	42,2	0
0,5	42,0	0	0	41,0	0,007	42,2	0
1	42,3	0,006	0,012	42,0	0,026	42,6	0,007
1,5	47,0	0,098	0,183	51,3	0,197	55,5	0,339
2	57,5	0,318	0,441	67,0	0,529	73,5	0,658
2,5	68,6	0,596	0,556	75,7	0,796	79,6	0,897
3	75,4	0,810	0,428	78,9	0,933	81,2	0,982
3,5	77,1	0,882	0,143	80,0	0,989	81,3	0,988
4	78,4	0,943	0,122	80,2	1,000	81,5	1,000
4,5	79,3	0,984	0,082	80,2		81,5	
5	79,4	0,995	0,021				
5,5	79,5	1,000	0,011				
6	79,5						

où x_2 et x_1, ainsi que t_2 et t_1 se rapportent aux deux mesures qui se suivent. Cette équation ne donne pas la stabilité de k_1 qui monte de 0 au maximum et retombe jusqu'à zéro (v. tableau I, N° 1). Les mesures N°s 2 et 3 présentent un résultat semblable. Que l'équation 3 ev. 5 ne soit pas applicable à la décomposition de l'acide hyposulfureux est facile à comprendre, car cette équation ne se rapporte qu'aux cas où le volume total des particules suspendues reste invariable. Dans notre cas, au contraire, le volume du soufre précipité s'augmente continuellement.

Mettons sur l'axe des abscisses les temps t, et sur l'axe des ordinates les degrés relatifs de l'opacité x et nous obtiendrons des courbes avec *le point d'inflexion* (v. dessin). La forme de ces lignes est *typiquement autocatalytique*.

Influence des ions Na˙. — Nous concluons des mesures 1-3 que plus il y a des ions H˙ plus la vitesse de décomposition est grande. Le ion H˙ accélère la réaction, comme l'a trouvé Oettingen. La question se pose, si l'ion H˙ agit spécifiquement sur l'aniou $S^2O^{3''}$, comme l'exige l'équation 4 ou bien si l'ion H˙ ainsi que tout autre cation précipite le soufre suspendu et par cela augmente la vitesse de l'opacité (coagulation mécanique).

Les expériences avec l'addition du sel NaCl jettent quelque lumière sur cette question. On exécute deux mesures : N° 4 sans



addition de NaCl et N° 5 avec NaCl (v. tableau II). Nous y ajoutons encore la mesure N° 1 (nous trouvons sur le dessin les lignes correspondantes). De là nous faisons des conclusions suivantes : l'addition d'ion Na· accélère la vitesse de décomposition du $H^2S^2O^3$

TABLEAU II.

N° 4 : 5 cc. 0^{mol},1 $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. l'eau + 5 cc. 0,25 norm. HCl.
N° 5 : 5 cc. 0^{mol},1 $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. l'eau + 2^{cc},5 0,5 norm. HCl + 2^{cc},5 0,5 norm. NaCl.

t min.	N° 4		N° 5	
	α°	*x*	α°	*x*
0	41,8	0	42,5	0
0,5	41,8	0	42,5	0
1	41,8	0	42,5	0
1,5	42,2	0,009	43,5	0,022
2	43,5	0,037	46,0	0,077
3	52,3	0,232	56,4	0,311
4	63,2	0,499	67,0	0,593
5	71,0	0,739	73,3	0,810
6	74,7	0,886	75,8	0,917
7	76,8	0,980	77,5	1,000
7,5	77,2	1,000	77,5	
8	77,2			

à peine d'une manière *minimale*. (La mesure N° 5 en comparaison au N° 4). Par contre le remplacement de Na· par H· accélère considérablement la vitesse de décomposition (mesures Nos 4 et 1). La différence entre l'action de H· et Na· est si importante, que nous sommes obligés d'attribuer à l'ion H· un *rôle spécifique*. L'influence peu importante de l'ion Na· indique que la coagulation « mécanique » ne prend part dans le processus général que dans *des limites minimales*.

Influence de l'acide sulfureux. — L'excès d'acide sulfureux ralentit la vitesse de réaction dans le sens de l'équilibre 1 ; l'expérience N° 6 (tableau III) l'indique; l'eau, employée pour diluer $Na^2S^2O^3$, a

TABLEAU III. — N° 6. 5 cc. 0mol,1 $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. l'eau, saturée par SO^2 + 5 cc. 1.0 norm. HCl.

t min.	$\alpha°$	x	t min.	$\alpha°$	x
0	40,6	0	32	54,5	0,503
18	40,6	0	34	56,9	0,629
19	41,0	0,015	36	59,0	0,716
20	41,5	0,034	38	61,0	0,804
22	42,8	0,084	40	62,8	0,885
24	44,0	0,129	42	64,0	0,942
26	46,6	0,227	44	64,7	0,975
28	49,0	0,318	46	65,2	1,000
30	51,8	0,425	47	65,2	

été saturée de SO^2. Les premiers symptômes de l'opacité apparaissent *seulement après 18 minutes*; avec l'apparition des germes du soufre, la ligne (v. dessin) prend son aspect habituel, quoique la vitesse soit quelquefois plus lente que sans addition de SO^2 (comp. N° 6 avec N° 2).

Influence de la concentration de l'acide hyposulfureux. — Landolt et Oettingen ont remarqué que plus la solution de $H^2S^2O^3$ est concentrée, plus vite arrive le premier trouble. Nos mesures ont confirmé que *la vitesse de décomposition du $H^2S^2O^3$ diminue avec la dilution*.

Addition de gomme arabique. — Les colloïdes stabilisants, comme l'albumine, la gélatine, la gomme arabique, arrêtent la coagulation « mécanique » (1); pour éliminer cette coagulation dans

(1) Prof. J. Zawidzki. « Studien zur chemischen Dynamik autocatalytischer Processe. IV. Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen. » Cracovie, 1916.

V. C. K. JABLCZYNSKI. « Coagulation lente des colloïdes de premier ordre. » *Bull.* (4), 1924, t. **35**, p. 1277, et « La vitesse de coagulation des colloïdes de deuxième ordre. » *Bull.* (4), 1924, t. **35**, p. 1286.

notre cas on additionna de la gomme arabique. On prenait 5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. de 3 0/0 gomme arabique + 5 cc. de $1,0n$ de HCl. Nous voyons les résultats de cette mesure dans le tableau IV, N° 7. La courbe, tracée de ces données, a une forme analogue aux précédentes. La conclusion en suit, que les atomes du soufre qui s'éliminent peu à peu du $H^2S^2O^3$ passent par *voie de diffusion* aux grains plus gros. En comparant les mesures Nos 2 et 7, exécutées avec des concentrations identiques de $Na^2S^2O^3$ et HCl, nous concluons que l'addition de gomme arabique ralentit de quelques fois la vitesse de décomposition. Evidemment la gomme arabique diminue le mouvement brownien des germes du soufre et ralentit la réaction.

Equation de la réaction. — L'addition de gomme arabique, en éliminant complètement la coagulation « mécanique » simplifie le parcours de la réaction et permet de le formuler par une équation mathématique :

1° Immédiatement après l'acidification, l'acide hyposulfureux libre commence à se décomposer en acide sulfureux et en soufre monoatomique dans le sens de la réaction 1. C'est une décomposition *monomoléculaire*; sa vitesse doit être proportionnelle à $(1-x)$; c'est-à-dire à la partie non décomposée de $H^2S^2O^3$:

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1(1-x) \qquad (6)$$

dx_1 exprime la quantité relative de l'acide hyposulfureux décomposé dans le temps dt.

2° Les atomes du soufre libéré forment des agrégats :

$$\begin{aligned} S + S &= S_2 \\ S_2 + S &= S_3, \text{ etc.} \\ S + S_n &= S_{(n+1)} \end{aligned} \qquad (7)$$

Lorsque ces agrégats ont atteint des dimensions plus grandes, apparaît le trouble : il se produit des germes auxquels passent par diffusion les atomes du soufre dissolus; *dès ce moment le processus devient autocatalytique.* La quantité des germes y sera proportionnelle à la quantité x de l'acide hyposulfureux décomposé :

$$y = ax \qquad (8)$$

le coefficient a est une valeur fractionnaire, car chaque germe se compose de beaucoup d'atomes de soufre.

3° L'action catalytique des germes accélère la décomposition de l'acide hyposulfureux; la vitesse de cette réaction autocatalytique doit être proportionnelle à la quantité des germes y et à la quantité de $H^2S^2O^3$ non décomposé ; d'où vient :

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2ax(1-x) \qquad (9)$$

4° La vitesse complète de la réaction fera :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = K_1(1-x) + K_2ax(1-x) \qquad (10)$$

Après l'intégration dans les limites de $x = 0$ à $x = 1$ nous obtiendrons :

$$K = \frac{0,4343}{K_2a} = \frac{1}{(1+d)t} \lg \frac{d+x}{d(1-x)} \qquad (11)$$

où d a une valeur inconnue :

$$d = \frac{K_1}{K_2a}$$

C'est l'équation principale pour les réactions autocatalytiques monomoléculaires avec l'exposant 1 pour le catalyseur (1). Nous avons calculé d'après cette équation les données de la mesure N° 7 (tableau IV) ; il est bien intéressant de remarquer que la moitié de

TABLEAU IV. — N° 7. 5 cc. $0^{mol},1$ $Na^2S^2O^3$ + 10 cc. de 3 0/0 gomme arabique + 5 cc. 1.0 norm. HCl.

t min.	x''	x	K ($d = 0,060$)
0	40,0	0	»
1	40,3	0,005	0,035
2	42,5	0,041	0,125
3	46,0	0,098	0,147
4	51,8	0,194	0,170
5	56,4	0,273	0,167
6	62,4	0,386	0,170
7	67,2	0,488	0,160
[7,2]		[0,500]	
7,5	68,6	0,520	0,164
8	71,0	0,581	0,166
9	74,4	0,679	0,166
10	76,5	0,750	0,163
11	78,8	0,840	0,169
12	80,0	0,894	0,171
13	81,0	0,944	0,179
14	82,0	1,000	»
14,5	92,0		0,168

(1) J. ZAWIDZKI. *Loc. cit.*

l'opacité entière, ou $x = 0,5$ (v. troisième rubrique) revienne juste à la moitié du temps entier de la réaction : 7,2 pour 14,0 minutes. Après l'introduction de $d = 0,060$ nous obtenons une excellente constance de K (quatrième rubrique), à l'exception du moment initial, car nous avons remarqué déjà (v. point 2 de ce paragraphe) que le processus autocatalytique ne commence pas immédiatement, mais après quelque temps, lorsque les germes du soufre ont déjà apparu.

Nous appliquâmes l'équation 11 aux mesures précédentes dans l'eau pure; nous obtînmes la constance de K plus ou moins bonne; mais comme dans l'équation 11 nous n'avons pas tenu compte de la coagulation « mécanique » qui a quand même lieu au degré faible dans l'absence du colloïde stabilisant, nous n'avons pu faire aucune conclusion générale,

Varsovie. Université. Institut de Chimie minérale.

N° 42. — Action de l'acide formique sur les méthylalcoylglycérines; par MM. Raymond DELABY et Georges MOREL.

(11.1.1926.)

Cette étude a été entreprise non seulement dans le but de préparer les formines des méthylalcoylglycérines, mais surtout afin de déterminer la composition des produits issus de la distillation sèche de ces formines.

L'un de nous a en effet montré (1) qu'en soumettant à l'action progressive de la chaleur le mélange des esters formiques de l'éthylglycérine. on obtient après saponification, outre l'alcool secondaire non saturé $CH^2=CH-CHOH-C^2H^5$, l'alcool primaire isomère $C^2H^5-CH=CH-CH^2OH$. C'est là un mode de formation intéressant de celui-ci et de ses homologues, et que l'on a pu simplifier depuis (2).

Les prévisions théoriques ne permettaient pas de compter sur la formation d'alcools éthyléniques primaires, néanmoins l'expérience valait d'être tentée.

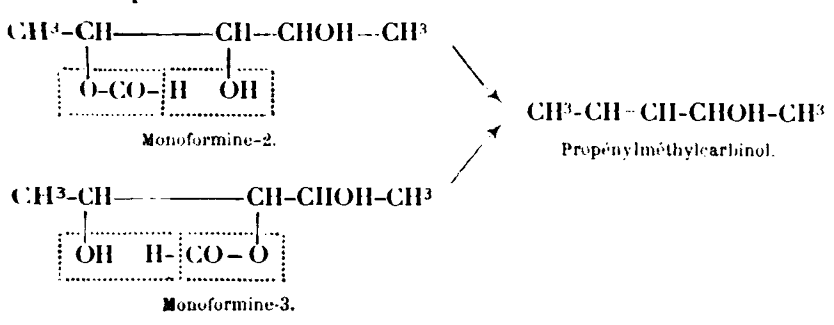
L'allure du phénomène est de tous points comparable à ce qui fut observé dans l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. En maintenant la diméthylglycérine, par exemple, à l'ébullition à reflux pendant 6 heures avec deux fois et demie son poids d'acide formique à 96 0/0, il se fait un mélange de mono-, di- et triformine. Sous l'action de la chaleur, la triformine reste inaltérée à 200°. Les mono- et diformines se décomposent en eau et gaz carbonique, un alcool non saturé et son ester formique.

Le mécanisme de décomposition par perte des éléments de CO^2 + H^2O est différent suivant que la molécule présente un plan de symétrie (cas de la diméthylglycérine) ou n'en possède pas (cas des autres méthylalcoylglycérines).

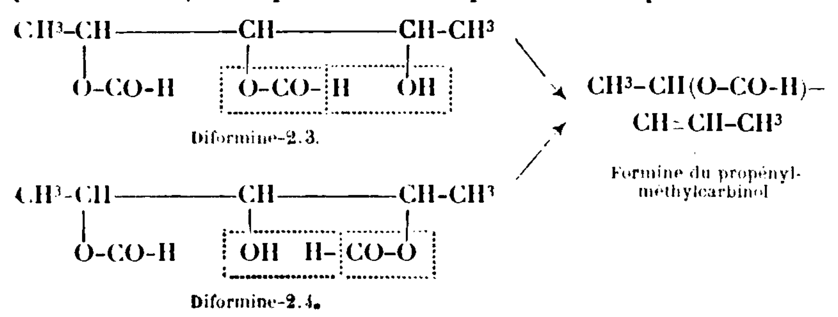
1° *Formines de la diméthylglycérine.* — Les monoformines (deux isomères) peuvent se décomposer de la manière suivante aboutis-

(1) R. Delaby, *Bull.* [4], 1923, t. **33**, p. 1072 et *Ann. Ch.* [9], 1923, t. **20**, p. 196.
(2) R. Delaby, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 722.

sant à la production du même alcool :



De même, les diformines (deux isomères) ne peuvent donner par perte de $CO^2 + H^2O$ que l'ester formique de l'alcool précédent.

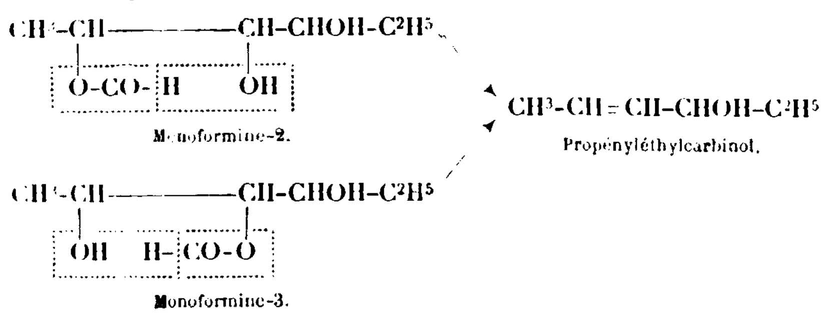


Le produit de la décomposition présentait un indice de saponification de 40 0/0 exprimé en acide formique ; la théorie indique 40,3 0/0 pour la formine du propénylméthylcarbinol. Dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés, il y avait donc presque exclusivement de la diformine de la diméthylglycérine et des traces de monoformine.

L'ester formique du propénylméthylcarbinol a été saponifié et l'alcool régénéré caractérisé par son point d'ébullition et le point de fusion de son allophanate.

2° *Formines de la méthyléthylglycérine.* — La décomposition de la molécule dissymétrique est un peu plus compliquée.

Les trois monoformuines isomères se décomposent ainsi : (la monoformine 3 pouvant perdre $CO^2 + H^2O$ de deux façons différentes) :



$CH^3-CHOH-CH$ —————— $CH-C^2H^5$
O-CO- H OH

Monoformine-3.

→ $CH^3-CHOH-CH=CH-C^2H^5$

Buténylméthylcarbinol.

$CH^3-CHOH-CH$ —————— $CH-C^2H^5$
OH H— CO-O

Monoformine-4.

Il y a donc possibilité de formation de deux alcools secondaires non saturés isomères $C^6H^{12}O$. Ces mêmes possibilités se retrouvent dans la décomposition des diformines : il y a production des esters monoformiques de ces alcools :

CH^3-CH ———— CH ———— $CH-C^2H^5$
O-CO-H O-CO- H OH

Diformine-2-3.

→ $CH^3-CH(O-CO-H)-$
$CH=CH-C^2H^5$

Formine
du buténylméthylcarbinol.

CH^3-CH ———— CH ———— $CH-C^2H^5$
O-CO-H OH H- CO-O

Diformine 2-4.

CH^3-CH ———— CH ——— CH ——— C^2H^5
O-CO- H OH O-CO-H

Diformine-2.4.

→ $CH^3-CH=CH-$
$CH(O-CO-H)-C^2H^5$

Formine
du propényléthylcarbinol.

CH^3-CH ———— CH ——— CH ——— C^2H^5
OH H -CO-O O-CO-H

Diformine-3.4.

Ici le manque de matière première nous a empêchés de vérifier complètement ces prévisions théoriques. Après plusieurs rectifications très soignées, l'ébullition du mélange d'alcools isolés après saponification s'étale encore sur une dizaine de degrés. Les températures d'ébullition des deux alcools secondaires possibles doivent d'ailleurs être très voisines. Il faudrait disposer de plus grandes quantités de matière première pour pouvoir caractériser les alcools, par exemple (l'oxydation ne nous permettrait pas cette caractérisation) en les isomérisant en cétones saturées sur cuivre réduit comme l'un de

nous en collaboration avec J. M. Dumoulin (1) a réalisé l'isomérisation des vinylalcoylcarbinols en éthylalcoylcétones, puis en préparant les semicarbazones des cétones isomères C^2H^5-CO-C^3H^7 et CH^3-CO-C^4H^9.

Partie expérimentale.

1° *Sur la diméthylglycérine:* a) *Action de l'acide formique à 96 0/0.* — 17 gr. de diméthylglycérine et 41 gr. d'acide formique à 96,3 0/0 sont chauffés à reflux pendant 6 heures à douce ébullition dans un bain d'huile (150 à 170°). On distille dans le vide et recueille d'abord 20gr,50 d'acide formique à 66,6 0/0 entre 33°,5 et 36° sous 30 mm., puis les fractions suivantes sous 19 mm. :

		gr
I	Eb < 151°,5	8,50
II..................	151°,5-153°,5	11,50
III	153°,5-163°	5,50
IV..................	> 163°	2,50

Au delà de 163° la pression augmente légèrement ; il y a commencement de décomposition.

Les indices de saponification des trois dernières fractions sont :

	Substance	KOH alc. N	Ac. formique 0/0
	gr	cc	
II	0,7086	7,4	48,07
III............	0,4931	4,7	43,83
IV	0,6431	5,6	40,06

Les indices théoriques exprimés en acide formique sont :

			0/0
Monoformiue de la	diméthylglycérine	......	31,08
Diformine	—	—	52,2
Triformine	—	—	67,6

b) *Action de la chaleur sur le mélange des formines.* — L'opération est conduite dans l'appareil décrit pour la décomposition des formines de l'éthylglycérine. 15 gr. du mélange obtenu précédemment sont chauffés progressivement à feu nu jusqu'à ce que le thermomètre plongé au sein de la masse marque 200°. Il distille entre 118° et 125° un liquide (6 gr.) et de l'eau (1gr,30) que l'on sépare et il se dégage du CO^2.

Le produit resté dans le ballon se solidifie par refroidissement.

On le rectifie dans le vide : il bout entre 130 et 134° sous 15 mm.

Il se solidifie de nouveau et on le fait recristalliser dans l'éther de pétrole. C'est de la *triformine de la diméthylglycérine* qui se pré-

(1) R. Delaby et J. M. Dumoulin, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1277.

sente en aiguilles fines, soyeuses, disposées en forme de houppes, fusibles à 85°.

Subst. : $0^{gr},2064$ KOH alc. N : 4 cc.
Ac. formique 0/0 : 66,8 Calculé 0/0 : 67,6 pour $C^8H^{12}O^6$

Les 6 gr. de liquide recueilli dans la décomposition sont séchés en solution éthérée sur SO^4Na^2. Après élimination du solvant, le produit obtenu présente l'indice de saponification suivant :

Subst. : $0^{gr},2628$ KOH alc. N : 2 cc.
Ac. formique 0/0 : 33,99 Calculé 0/0 : 40,3 pour $C^6H^{10}O^2$

On le saponifie par ébullition à reflux avec $3^{gr},60$ de potasse en solution aqueuse à 50 0/0. On décante l'alcool séparé, épuise la solution aqueuse à l'éther, élimine l'éther après séchage sur SO^4Na^2 et rectifie les liquides réunis. La totalité passe à 120-122°, température d'ébullition du méthylpropénylcarbinol. Son allophanate est fusible à 158-159°, température de fusion de l'allophanate préparé à partir de l'alcool synthétique ; le mélange des deux allophanates est fusible à la même température.

2° *Sur la méthyléthylglycérine :* a) *Action de l'acide formique cristallisable.* — A partir de 20 gr. de méthyléthylglycérine et de 50 gr. d'acide formique cristallisable, on obtient comme dans l'expérience précédente, après élimination d'acide formique à 70,7 0/0, 15 gr. de formines entre 150 et 156° sous 18 mm. (I), et une fraction moins importante de 156 à 165° (II) qui cristallisent partiellement par refroidissement.

	Substance	KOH alc. N	Ac. formique 0/0
	gr	cc	
I	0,6283	4	29,2
II	0,7199	5,3	35,1

Ce sont des mélanges de formines, les chiffres théoriques sont :

			0/0
Monoformine de la méthyléthylglycérine....			28,5
Diformine	—	—	48,4
Triformine	—	—	63,3

b) *Décomposition des formines.* — Le mélange qui vient d'être obtenu est soumis à l'action de la chaleur progressivement jusqu'à 220° et donne 7 gr. de liquide et $1^{gr},50$ d'eau.

Le résidu inaltéré est la *triformine de la méthyléthylglycérine* qui recristallisée dans l'éther de pétrole se présente comme la triformine de la diméthylglycérine, aiguilles fusibles à 94°,5.

Subst. : $0^{gr},2708$ KOH alc. N : $3^{cc},7$
Ac. formique 0/0 : 62,84 Calculé 0/0 : 63,3 pour $C^9H^{14}O^6$

Le liquide distillé est un mélange des monoformines des alcools secondaires isomères $C^6H^{12}O$ et de ces alcools eux-mêmes :

Subst. : $0^{gr},7060$ KOH alc. N : $3^{cc},3$
Ac. formique 0/0 : 21,5 Calculé 0/0 : 35 pour $C^7H^{12}O^2$

Ces éthers bruts saponifiés par la potasse. Les alcools résultants sont soumis à trois rectifications soigneuses après lesquelles on recueille $1^{gr}.50$ de 135 à 138° (éthylpropénylcarbinol Eb. = 136-139°), puis $0^{gr}.50$ de 138 à 143° (sans doute méthylbuténylcarbinol). Ces trop faibles quantités n'ont pas permis une identification rigoureuse des deux alcools secondaires non saturés.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 43. — Préparation de quelques nouveaux dialcoyléthinylcarbinols; par M. L. LEERS (1).

(13.1.1926.)

Dans diverses publications antérieures, MM. Locquin et Sung (2) ont exposé le mode d'obtention des dialcoyléthinylcarbinols : $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C(OH)-C\equiv CH$ et décrit différents termes de cette série.

Les corps de ce genre sont, comme l'on sait, facilement préparés par action de l'acétylène sur les dérivés sodés des cétones aliphatiques saturées :

$$\begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>CO + NH^2Na \rightarrow NH^3 + \begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH\end{matrix}\!\!\gg C(ONa)$$

$$\begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH\end{matrix}\!\!\gg C(ONa) + HC\equiv CH \rightarrow \begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>C(ONa)\text{-}C\equiv CH$$

$$\begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>C(ONa)\text{-}C\equiv CH + H^2O \rightarrow \begin{matrix}R\\R_1\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}C\equiv CH + NaOH$$

transformations qu'on peut schématiser globalement de la manière

(1) Les recherches dont il est question ici et dans les mémoires suivants ont fait l'objet d'une thèse d'Université (Lyon, 1925).

Voir aussi communication préliminaire, LOCQUIN et LEERS, *Bull.* 1924, t. **35**, p. 933.

NOTA. — Dans la communication préliminaire à laquelle nous faisons allusion ci-dessus se sont glissées des erreurs typographiques qui rendent les abréviations incompréhensibles. Au lieu de R', lire R. m.

(2) LOCQUIN et SUNG, *Bull.*, 1924, t. **35**, p. 597 et 604.

suivante :

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>CO + HC\equiv CH \rightarrow \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}C\equiv CH$$

En appliquant cette méthode à la méthylisopropylcétone, à la méthyl-*n*-butylcétone, à la méthylisobutylcétoue et à la méthyl-*n*-amylcétone nous avons obtenu les nouveaux alcools acétyléniques suivants que nous avons caractérisés par leurs *allophanates*, préparés suivant les indications de M. Béhal (1) par action des vapeurs d'acide cyanique sur l'alcool considéré.

1° *Méthyl-isopropyl-éthinylcarbinol* : $\begin{matrix}CH^3 \\ C^3H^7_{iso}\end{matrix}\!\!>C(OH)-C\equiv CH$. — Se forme avec un rendement de 75 0/0 à partir de la méthyl-iso-propyl-cétone provenant de la saponification du diméthylacétyl-acétate d'éthyle par ébullition prolongée de cet éther avec une solution concentrée de baryte.

Il constitue un liquide incolore bouillant à 133° à la pression ordinaire : $D_4^{15} = 0,876$; $N_D^{15} = 1,459$ d'où : R. m. observée : 33,63 ; calculée : 34,06 (2). Trouvé 0/0 : C, 74,57 ; H, 10,36. — Calculé pour : $C^7H^{12}O$: C, 75 ; H, 10,7.

Son *allophanate* : $\begin{matrix}CH^3 \\ C^3H^7_{iso}\end{matrix}\!\!>C(OOC.NH.CO.NH^2)-C\equiv CH$ fond à 144° après cristallisation dans l'alcool à 95° d'où il se dépose en fines aiguilles. Trouvé 0/0 N = 14,34. — Calculé pour $C^9H^{14}O^3N^2$: N = 14,11.

2° *Méthyl-n-butyléthinylcarbinol* : $\begin{matrix}CH^3 \\ C^4H^9(n)\end{matrix}\!\!>C(OH)-C\equiv CH$. — La méthylbutylcétone nécessaire à l'obtention de cet alcool provenait de la saponification, sous l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud (3), du *n*-propylacétylacétate d'éthyle.

Traitée par NH^2Na puis par l'acétylène, elle conduit à l'alcool acétylénique désiré qui bout à 63° sous 12 mm. ; $D_4^0 = 0,860$; $N_D^{14} = 1,439$ d'où : R. m. observée : 38,51 ; calculée : 38,67. Trouvé 0/0 : C, 75,72 ; H, 11,4. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C, 76,2 ; H. 11,1.

Son *allophanate* : $(C^4H^9n.)(CH^3)C(C\equiv CH)(OOC.NH.CO.NH^2)$ se dépose par refroidissement d'une solution dans l'alcool absolu bouillant en fines aiguilles fondant à 126-127°. Trouvé 0/0 : N, 13,42. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^3N^2$: N, 13,2.

3° *Méthyl-isobutyl-éthinylcarbinol* : $\begin{matrix}CH^3 \\ C^4H^9_{iso}\end{matrix}\!\!>C(OH)-C\equiv CH$. — S'obtient avec un rendement de 65 0/0 à partir de la méthylisobutylcétone provenant elle-même de la saponification de l'isopropyl-acétylacétate d'éthyle.

(1) BÉHAL, *Bull.*, 1919, t. 25, p. 473.

(2) Les indices ont été pris avec l'appareil de Pulfrich ; la R. m. a été calculée selon la formule de Lorenz et Lorenz : $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ et avec les incréments de Eisenlohr (*Ph. Ch.*, 1911, t. 75, p. 605).

(3) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull.*, 1904, t. 31, p. 1155.

Il constitue un liquide incolore bouillant à 148° sous 750 mm. et à 51-52° sous 10 mm.; $D_4^{12} = 0,859$; $N_D^{12} = 1,438$ d'ou : R. m. observée : 38,48; calculé : 38,67. Trouvé 0/0 : C, 76,13 ; H, 11,35. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C, 76,2 ; H, 11,1.

Son *allophanate* : $(C^4H^9{}_{iso})(CH^3)C(C{\equiv}CH(OOC.NH.CO.NH^2)$ constitue une poudre amorphe fondant à 114° après cristallisation dans le pétrole (Eb. = 60-80°), additionné d'un peu d'alcool absolu. Trouvé 0/0 : N. 13,44. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^3N^2$: N, 13,21.

4° *Méthyl-n-amyléthinylcarbinol* : $\frac{CH^3}{C^5H^{11}n.}{>}C(OH)—C{\equiv}CH$. On obtient cet alcool acétylénique à partir de la méthyl-*n*-amylcétone provenant elle-même de la saponification sulfurique du butyl-*n*-acétylacétate d'éthyle. Il se présente sous l'aspect d'nn liquide assez mobile bouillant à 75° sous 10 mm. $D_{10}^{10} = 0,863$, $N_D^{10} = 1,443$ d'où : R. m. observée : 42,95; calculée : 43,28. Trouvé 0/0 : C, 76,8 ; H, 11,07. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C, 77,14 ; H, 11,4.

Son *allophanate* : $(C^5H^{11}n.)(CH^3)C(C{\equiv}CH)(OOC.NH.CO.NH^2)$ est constitué par de fines aiguilles incolores, fondant à 120° après cristallisation dans un mélange de pétrole et d'alcool absolu. Trouvé 0/0 : N, 12,65. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^3N^2$: N, 12,4.

N° 44. — Description de quelques nouvelles cétones α-hydroxylées ; par L. LEERS (1).

(13.1.1926.)

On sait (2) que, par fixation d'une molécule d'eau sous l'influence du sulfate acide de mercure (réactif de Denigès) les dialcoyléthinylcarbinols conduisent aux cétones α-hydroxylées correspondantes.

$$\frac{R}{R_1}{>}C(OH)—C{\equiv}CH + H^2O \longrightarrow \frac{R}{R_1}{>}C(OH)—CO—CH^3$$

En appliquant le mode opératoire simplifié, antérieurement exposé par MM. Locquin et Sung (3), aux dialcoyléthinylcarbinols dont nous avons parlé dans le mémoire précédent, nous avons obtenu les nouvelles cétones α-hydroxylées suivantes que nous avons caractérisées par leurs semicarbazones, préparées elles-mêmes au moyen de la semicarbazide libre selon les indications de MM. Bouveault et Locquin (4).

1° *Diméthyl-2.3 pentanol-3 one-4* : $\frac{CH^3}{C^3H^7{}_{iso}}{>}C(OH).CO.CH^3$. — Se forme avec un rendement de 70 0/0 à partir du méthylisopropyl-

(1) Voir communication préliminaire, LOCQUIN et LEERS, *Bull.* 1924, t. 35, p. 933.
(2) LOCQUIN et SUNG, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 516 à 518.
(3) LOCQUIN et SUNG, *Bull.*, 1924, t. 35, p. 597 à 605.
(4) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull.*, 1905, t. 33, p. 163.

éthinylcarbinol. Elle est constituée par un liquide incolore très mobile bouillant à 163-165° à la pression ordinaire et à 58° sous 16 mm. $D_4^0 = 0,951$. Trouvé 0/0 : C, 64,37. H, 10.85. — Calculé pour $C^7H^7O^2$: C, 64,61, H, 10,77.

Sa *semicarbazone* fond à 134° sur le bain de mercure, après cristallisation dans l'alcool absolu d'où elle se dépose en fins cristaux. Trouvé 0/0 : 22,9. — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: N, 22,6.

2° *Méthyl-3 heptanol-3 one-2* : $\begin{matrix}CH^3\\C^4H^9n.\end{matrix}>C(OH).CO.CH^3$. — Obtenue presque quantitativement par hydratation du méthyl-*n*-butyléthinylcarbinol, cette hydroxycétone se présente sous l'aspect d'un liquide mobile, incolore, très peu soluble dans l'eau et bouillant à 74° sous 10 mm. $D_4^0 = 0,931$. Trouvé 0/0 : C, 66,76, H, 11,2. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C, 66,67 ; H, 11,1.

Sa *semicarbazone* se dépose d'un mélange d'alcool absolu et de ligroïne (Eb. = 60-80°) en cristaux grenus qui, après quelques heures de séchage à l'étuve à 80-90°, fondent instantanément à 152°, mais ce point est assez difficile à saisir. Trouvé 0/0 : N, 21,03. — Calculé pour $C^3H^{19}O^2N^3$: N, 20,9.

3° *Diméthyl-2.4 hexanol-4 one-5* : $\begin{matrix}CH^3\\C^4H^9_{iso}\end{matrix}>C(OH).CO.CH^3$. — Préparée avec un rendement de 80 0/0 par hydratation du méthylisobutyléthinylcarbinol, cette hydroxycétone bout à 69-70° sous 12 mm. $D_4^0 = 0,930$. Trouvé 0/0 : C, 66,93 ; H, 11,1. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C. 66,67 ; H, 11,1.

Sa *semicarbazone* se dépose, par refroidissement de l'alcool absolu, en fins cristaux fondant à 154°. Trouvé 0/0 : N, 21,22. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: N, 20,9.

4° *Méthyl-3 octanol-3 one-2* : $\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}n.\end{matrix}>C(OH).CO.CH^3$. — S'obtient avec un rendement de 80 0/0 par hydratation du méthyl-*n*-amyléthinylcarbinol et bout à 85-86° sous 9 mm. $D_4^{11} = 0,914$. Trouvé 0/0 : C, 68,4 ; H, 11,55. — Calculé pour $C^9H^{18}O^2$: C, 68,35 ; H, 11,4.

Sa *semicarbazone* se dépose, par refroidissement d'un mélange d'alcool absolu et de ligroïne 60-80°, en fines aiguilles fondant nettement à 139°. Trouvé 0/0 : 19,4. — Calculé pour $C^{10}H^{21}O^2N^3$: N, 19,53.

N° 45. — Description de quelques nouvelles pinacones ; par L. LEERS (1).

(13.1.1925.)

Sous l'action des composés organo-magnésiens R_1-Mg-I, les cétones α-hydroxylées du type général : $\begin{matrix}R_2\\R_3\end{matrix}>C(OH)-CO-CH^3$ permettent, ainsi que MM. Locquin et Sung (2) l'ont déjà constaté dans plusieurs cas, d'obtenir, avec des rendements il est vrai souvent médiocres,

(1) Voir communication préliminaire de LOCQUIN et LEERS, *Bull.*, 1924, t. 35, p. 933.

(2) LOCQUIN et SUNG, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 682.

les glycols bitertiaires correspondants ou pinacones du type : $\frac{R_2}{R_3}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{R_1}$.

Nous nous sommes proposé de préparer de cette manière les pinacones : $\frac{CH^3}{R}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$ en faisant réagir CH^3MgI d'abord sur la méthyl-3 hexanol-3 one-2 : $\frac{CH^3}{C^3H^7}>C(OH)-CO-CH^3$ puis sur les nouvelles cétones α hydroxylées du type général : $\frac{CH^3}{R}>C(OH)-CO-CH^3$ que nous avons décrites dans le précédent mémoire.

Nous avons reconnu qu'il y avait grand avantage à effectuer cette opération en faisant tomber goutte à goutte 1 mol. gr. de l'hydroxycétone (préalablement dissoute dans deux fois son poids d'éther anhydre) dans une solution de 2 1/2 à 3 mol. de CH^3MgI dans environ 60 cc. d'éther anhydre, *maintenue constamment en mouvement au moyen d'un agitateur mécanique et refroidie au-dessous de 0°*. Après introduction de toute la cétone, on chauffe très doucement pendant 6 ou 8 heures au réfrigérant à reflux, décompose par l'eau glacée acidulée (de préférence avec de l'acide acétique pour ne pas mettre d'iode en liberté), puis on extrait plusieurs fois à l'éther et finalement on rectifie dans le vide à la colonne.

Dans ces conditions les rendements atteignent parfois 85 0/0 de la théorie alors que, sans les précautions ci-dessus indiquées, ils sont toujours notablement moins bons.

Corps préparés.

1° *Triméthyl-n-propyl-glycol* : $\frac{CH^3}{C^3H^7n.}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$. — Obtenue avec un rendement de 85 0/0 par action de CH^3MgI sur la méthyl-3 hexanol-3 one-2 : $(CH^3(C^3H^7{}_n.)C(OH)-CO-CH^3$ déjà décrite par MM. Locquin et Sung (1), cette pinacone bout à 96-97° sous 11 mm. et par refroidissement se prend en une masse fondant vers 38°. Trouvé 0/0 : C, 65,6 ; H, 12,37. — Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65,75 ; H, 12,33.

2° *Triméthyl-isopropyl-glycol* : $\frac{CH^3}{C^3H^7{}_{iso}}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$. — Formé avec un rendement de 70 0/0 dans l'action de CH^3MgI sur l'hydroxycétone $(CH^3)(C^3H^7{}_{iso})C(OH)-CO-CH^3$ décrite dans notre mémoire précédent, ce glycol bout de 93 à 96° sous 14 mm. A la longue il se prend en une masse fondant vers 39°. Trouvé 0/0 : C, 65,7 ; H, 12,33. — Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C, 65,75 ; H, 12,33.

3° *Triméthyl-n-butyl-glycol* : $\frac{CH^3}{C^4H^9n.}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$. — Se forme de la même manière avec un rendement de 80 0/0 à partir de l'hydroxycétone $(CH^3)(C^4H^9n.)C(OH)-CO-CH^3$. Il bout à 103° sous 9 mm. et cristallise lentement. Après séchage sur une plaque de porcelaine poreuse il fond vers 27-28°. Trouvé 0/0 : C, 67,9 ; H, 12,72. — Calculé pour $C^9H^{20}O^2$: C, 67,5 ; H, 12,70.

(1) Locquin et Sung, *Bull.*, 1924, t. 35, p. 605.

4° *Triméthyl-isobutyl-glycol* : $(CH^3)(C^4H^9_{iso})C(OH)$-$C(OH)(CH^3)^2$. — On l'obtient à partir de la cétone hydroxylée $(CH^3)C^4H^9_{iso})C(OH)$-CO-CH^3. Rendement 76 0/0. Eb. = 102° sous 13 mm. Trouvé 0/0 : C, 67,58; H, 12,56. — Calculé pour $C^9H^{20}O^2$: C, 67,5; H, 12, 5.

5° *Triméthyl-n-amyl-glycol* : $(CH^3)(C^5H^{11}n.)C(OH)$-$C(OH(CH^3)^2$. — L'action de CH^3MgI sur la méthyl-3 octanol-3 one-2 $(CH^3)C^5H^{11}n.)$ $C(OH)$-CO-CH^3, que nous avons précédemment décrite, fournit cette pinacone avec un rendement de 85 0/0. Elle bout à 115° sous 9 mm. et fond vers 29-30°. Trouvé 0/0 : C, 68,82; H, 12,75. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C, 68,96; H, 12,64.

N° 46. — A. Sur la déshydratation de quelques nouvelles pinacones (1). (Partie théorique); par **M. R. LOCQUIN** et **L. LEERS.**

(1.2.1926.)

La déshydratation des glycols bitertiaires du type :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ R \end{matrix} \!\!>\! \underset{a}{C}(OH)\text{-}\underset{b}{C}(OH)\!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

peut théoriquement conduire à deux pinacolines isomères :

$$(I)\quad CH^3\text{-}CO\text{-}C\!\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \text{—}R \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad (II)\quad R\text{-}CO\text{-}C\!\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \text{—}CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Il saute aux yeux que la pinacoline I peut être obtenue indifféremment soit par migration du radical R vers l'atome de carbone *b*, soit par migration vers l'atome de carbone *a* de l'un des radicaux CH^3 fixés sur l'atome de carbone *b*. Par contre la pinacoline II ne peut résulter que du déplacement vers l'atome de carbone *b* du radical CH^3 fixé sur l'atome de carbone *a*.

Or, à l'époque où nous avons commencé nos recherches, on n'avait étudié, au point de vue du résultat que donne leur déshydratation, que deux pinacones du type en question, à savoir :

1° Le *triméthyl-éthyl-glycol* :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

qui, selon Meerwein (2), conduit *uniquement* à la pinacoline en

(1) Voir notes prélimin. *C. R.*, 1924, t. 178, p. 2096, et t. 179, p. 55 avec rectificat. p. 716.

(2) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 255.

-CO-CH^3 ou méthyl-tert. amyl cétone :

$$CH^3\text{-CO-C}\begin{cases}CH^3\\ C^2H^5\\ CH^3\end{cases}$$

2° Le *triméthyl tert. butylglycol* :

$$\begin{matrix}CH^3\\ C^4H^9_{tert}\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}$$

dont la déshydratation donne [à côté d'une très faible quantité d'hexaméthylacétone $(CH^3)^3\equiv C\text{-CO-}C\equiv(CH^3)^3$] (1) presque exclusivement la méthycétone :

$$CH^3\text{-CO-C}\begin{cases}CH^3\\ \\ CH^3\end{cases}\!\!\text{———}C\begin{cases}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{cases}$$

appelée « pennone » par l'un de nous en collaboration avec M. Sung (2).

Il y avait donc intérêt, ne fût-ce qu'au point de vue pratique, à savoir comment se déshydrateraient d'autres pinacones du même genre et c'est pourquoi nous avons examiné à ce point de vue les cinq nouvelles pinacones décrites par l'un de nous (3) dans un *Bulletin* précédent, pinacones qui appartiennent toutes au type général :

$$\begin{matrix}CH^3\\ R\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}$$

dans lequel R est successivement remplacé par les radicaux :

$$C^3H^7_{(n)}\text{-},\quad C^3H^7_{(iso)}\text{-},\quad C^4H^9_{(n)}\text{-},\quad C^4H^9_{(iso)}\quad \text{et}\quad C^5H^{11}_{(n)}$$

Modes de déshydratation. — Les agents de déshydratation susceptibles d'être employés pour réaliser les transpositions pinacoliques sont, comme l'on sait, assez nombreux.

On peut, par exemple, chauffer à température plus ou moins élevée les pinacones avec les acides sulfurique, phosphorique, oxalique ou acétique *dilués* ou bien traiter les mêmes glycols par de l'acide sulfurique concentré et froid.

Or, nous avons constaté que lorsqu'on déshydrate les pinacones auxquelles nous faisons allusion en les chauffant pendant une douzaine d'heures vers 150° avec 6 ou 7 fois leur poids d'acide phosphorique à 20 0/0 ($d = 1{,}13$) le rendement en produits cétoniques était souvent moins bon que lorsqu'on réalise la déshydratation au moyen de l'acide sulfurique concentré et froid.

(1) RICHARD, *Ann. de Ch.*, 1910, t. **21**, p. 391.
(2) LOCQUIN et SUNG, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1179, et *Bull.* 1924, t. **35**, p. 753.
(3) L. LEERS.

Par contre le résultat est absolument le même en ce qui concerne le sens de la transposition ou la proportion des isomères obtenus.

Meerwein (1) ayant signalé d'autre part que lorsqu'on déshydrate des pinacones cycliques par l'acide phosphorique dilué la proportion des deux pinacolines isomères ne varie pas quand on opère *à des températures différentes* nous avons été amenés, par ces diverses observations, à ne nous laisser guider dans le choix de l'agent déshydratant que par des considérations de rendement ou de commodité de l'opération.

En l'occurrence, ainsi que l'avait déjà préconisé Meerwein (2) dans des cas analogues, l'emploi de l'acide sulfurique concentré et froid est préférable aux autres procédés, d'abord parce que certaines pinacones ne résistent pas à ce réactif tandis qu'elles résistent aux acides dilués et ensuite parce que l'acide sulfurique concentré a l'avantage de polymériser les hydrocarbures di-éthyléniques qui se produisent toujours plus ou moins abondamment en même temps que la pinacoline désirée. L'isolement de cette dernière se trouve par suite facilité.

Le mode opératoire est d'ailleurs très simple : il suffit de faire tomber goutte à goutte le glycol dans environ 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré refroidi au-dessous de 0° par un mélange réfrigérant et vigoureusement agité mécaniquement.

On laisse ensuite revenir à la température ordinaire, puis ou verse sur de la glace pilée et on soumet le tout à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Pour éviter les extractions à l'éther, l'eau d'entraînement, séparée de la couche huileuse surnageante, est à son tour portée à l'ébullition dans un appareil distillatoire ce qui permet de recueillir dans les premières portions la petite quantité de pro luits qui était restée en dissolution dans l'eau.

Les couches huileuses sont alors rassemblées, décantées, puis distillées avec une petite colonne à pointes, à la pression ordiuaire ou dans le vide suivant les cas. Au cours de cette rectification la température reste souvent longtemps stationnaire tant que distille la portion cétonique intéressante puis elle monte ensuite rapidement tandis que passent un peu d'hydrocarbures polymérisés, de la pinacone inaltérée et quelques traces de produits de condensation de la cétone sur elle-même.

Dans d'autres cas la distillation ne présente pas de palier aussi net; il est alors nécessaire de prendre ce qui passe dans un assez large intervalle de température pour être sûr de recueillir tout ce qui peut être cétonique car, ainsi qu'on le verra dans la description des corps obtenus, l'écart dans les températures respectives d'ébullition des deux pinacolines isomères théoriquement possibles atteint parfois une quinzaine de degrés centigrades.

Quoiqu'il en soit la fraction intéressante ainsi recueillie et dont le rendement oscille en moyenne entre 70-80 0/0 de la théorie

(1) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 202 et rectif. id. 1919, t. **419**, p. 128, en note.

(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. 419, p. 121 à 159.

constitue ce que nous appellerons dans la suite la *pinacoline brute.*

Traitements effectués en vue de séparer les deux pinacolines théoriquement possibles. — Dans ce que nous appelons la pinacoline brute peut exister soit une seule, soit un mélange des pinacolines isomères I et II qu'on ne saurait songer à isoler par distillation.

Pour savoir si nous nous trouvions en présence d'une seule cétone ou en présence de deux isomères nous avons eu recours à l'emploi de la semicarbazide (1) dans l'espoir de pouvoir séparer par cristallisation les semicarbazones correspondantes.

Parfois, en vue de faire les oximes, nous avons employé l'hydroxylamine sous la forme du réactif de Crismer (ZnO + chlorhydrate d'hydroxylamine).

Toutes nos conclusions ultérieures reposant sur le résultat de ces traitements nous avons apporté tous nos soins à l'obtention et à la purification des dérivés cristallisés obtenus. En outre nous avons examiné avec la même attention les eaux-mères des différents dépôts pour nous assurer que rien ne nous échappait.

Or — et c'est là le fait important — à partir de la pinacoline brute résultant de la déshydratation d'une pinacone donnée nous avons toujours obtenu abondamment *une* semicarbazone bien définie et parfaitement pure mais nous n'avons jamais pu isoler, même à l'état de traces un échantillon présentant un point de fusion net et constitué par une deuxième semicarbazone correspondant à une cétone isomère qu'à titre de contrôle nous avons spécialement préparée d'une tout autre manière ainsi qu'on le verra par la suite.

Régénération des pinacolines pures. — Les semicarbazones sont, comme l'on sait, facilement hydrolysables par ébullition avec les acides minéraux très dilués qui mettent en liberté l'acétone correspondante; mais, en la circonstance il est encore beaucoup plus recommandable, ainsi que l'a déjà constaté Meerwein (2), de faire bouillir la semicarbazone avec 10 ou 12 fois son poids d'une solution à environ 20 0/0 d'acide oxalique cristallisé.

L'opération s'effectue dans un simple ballon à tubulure; la décomposition est très rapide et la cétone régénérée est entraînée par l'eau qui distille. Il n'y a plus qu'à l'extraire et à la rectifier pour l'avoir tout à fait pure avec un rendement net de 55 à 60 0/0 par rapport à la quantité du glycol initialement mis en œuvre.

Lorsqu'au lieu de semicarbazone on a affaire à des oximes, corps plus difficilement hydrolysables, le même procédé de décomposition peut être employé mais il est alors prudent de faire bouillir à reflux pendant un certain temps le mélange d'oxime et d'acide oxalique. Même dans ces conditions d'ailleurs une certaine quantité d'oxime reste inaltérée et se trouve ensuite entraînée par la vapeur d'eau avec la cétone mise en liberté.

Etablissement de la constitution des pinacolines obtenues. — Le meilleur sinon le seul moyen d'établir la constitution des pinaco-

(1) Pour le mode opératoire suivi. Cf. BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull.*, 1905, t. **33**, p. 163.

(2) MEERWEIN. *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 143 et suiv.

lines régénérées de leurs semicarbazones était de dégrader ces pinacolines par voie d'oxydation.

Il est clair, en effet, que les deux cétones isomères :

$$\text{(I)}\quad CH^3\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH^3\\R\\CH^3\end{cases}\qquad \text{et}\qquad \text{(II)}\quad R\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

théoriquement possibles à partir d'une même pinacone :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\R\end{matrix}\right\rangle C(OH)\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

doivent par oxydation fournir des acides dont la composition analytique sera d'autant plus différente que le radical R sera plus différent de CH^3 c'est-à-dire plus riche en carbone.

L'oxydation de nos cétones pures a été réalisée quelquefois au moyen des hypochlorites ou hypobromites alcalins mais le plus souvent au moyen de l'acide nitrique.

L'emploi de l'hypobromite de sodium, fraîchement préparé et mis en œuvre ainsi que l'ont exposé Richard et Langlais (1) à propos de l'oxydation de la pinacoline ordinaire, est souvent préférable à celui de l'hypochlorite dont l'action paraît moins énergique.

Quoiqu'il en soit, quand la réaction est terminée on entraîne par un courant de vapeur d'eau le bromoforme (ou le chloroforme) qui a pris naissance ainsi que la pinacoline inattaquée. Par acidification de la liqueur sodique on libère *les acides* qui ont pris naissance, on les extrait à leur tour et on les rectifie.

Ici nous disons *les* acides parce qu'on verra, par la suite, qu'à côté du mono-acide saturé formé avec un rendement moyen de 60 à 70 0/0 et constituant le produit principal de la réaction on peut, en outre, isoler dans la plupart des cas une très petite proportion d'un acide de point d'ébullition plus élevé et possédant la composition d'un acide hydroxylé, observation qui confirme celles qu'ont déjà faite Richard et Langlais (*loc. cit.*) ainsi que Bertil Nyberg (2) dans des cas semblables.

Quant à l'oxydation nitrique elle est en général très recommandable ainsi que l'avait déjà constaté Meerwein (3) dans des circonstances analogues.

Nous avons, en général, conduit l'opération en chauffant pendant quelques heures la cétone avec 20 fois son poids d'acide azotique à environ 52 0/0 ($d = 1,33$) à l'ébullition à reflux. Après refroidissement on extrait à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et distille. Si l'on retrouve une proportion appréciable de cétone

(1) Richard et Langlais, *Bull.* 1910 t. 7, p. 605.
(2) Bertil Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1963.
(3) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 230.

inaltérée on la retraite de la même manière avec de l'acide nitrique un peu plus concentré.

Quel que soit le procédé par lequel fut effectuée l'oxydation, nous devions nous attendre, étant données les quantités relativement petites sur lesquelles nous avons opéré, à ce que les acides obtenus ne soient pas isolables dans un état de pureté parfaite par simple rectification. C'est pourquoi nous avons tenu à les transformer en dérivés cristallisés facilement purifiables et permettant d'avoir des chiffres analytiques très concluants. En l'espèce nous les avons transformés en *amides* par l'intermédiaire des chlorures d'acides correspondants et de l'ammoniac. Les chlorures d'acides en question furent eux-mêmes préparés par l'action du chlorure de thionyle à la température du bain-marie sur l'acide préalablement distillé. Une simple rectification dans le vide fournit ainsi le chlorure d'acide en question qu'il suffit alors de verser dans un excès d'éther anhydre saturé à 0° de gaz ammoniac sec pour avoir immédiatement l'amide désiré.

Après quelques heures de repos, on lave deux ou trois fois avec un peu d'eau, chasse incomplètement l'éther et abandonne le résidu à l'évaporation lente. L'amide ne tarde pas à se déposer. On l'analyse après purification par cristallisation. De sa composition on déduit celle de l'acide correspondant et, par suite, celle de la cétone dont l'oxydation a fourni l'acide obtenu.

Ainsi qu'on le verra par la suite, ces expériences nous ont amené à la constatation décisive suivante :

Quel que soit le cas étudié, la pinacoline pure représentant sinon la totalité tout au moins la partie de beaucoup la plus abondante du produit de la déshydratation d'une pinacone donnée du type :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ R_{(\text{aliphat. sat.})} \end{matrix} \!\!>\! C(OH)\text{-}C(OH) \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

fournit toujours, par oxydation alcaline ou acide, un mono-acide saturé possédant UN SEUL *atome de carbone de moins que la pinacoline initiale.*

Donc cette dernière est une cétone en -CO-CH³ et comme nous n'avons à choisir qu'entre les deux formules générales :

$$\text{(I)}\quad CH^3\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix} CH^3 \\ -R \\ CH^3 \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad \text{(II)}\quad R\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix} CH^3 \\ -CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

il en résulte que la pinacoline produite dans la déshydratation en question répond à la formule I.

Expériences de contrôle : préparation spéciale des cétones du type II, isomères des pinacolines du type I. — Bien que les résultats fournis par l'oxydation des pinacolines obtenues dans la déshydratation des pinacones envisagées ne puissent laisser aucun doute sur la constitution de ces pinacolines, nous avons voulu avoir en mains tous les éléments de comparaison nécessaires et

dans ce but nous avons préparé spécialement par voie synthéthique les cétones du type (II) R-CO-C$\equiv$(CH^3)^3 isomères de celles auxquelles conduit la déshydratation desdites pinacones.

Nous nous sommes, dans presque tous les cas, procuré les cétones de ce type II par condensation dù chlorure de pivaloyle (1) avec les composés organo-zinciques R-Zn-I :

$$\text{R-Zn-I} + \text{Cl-CO-C}\equiv(\text{CH}^3)^3 \xrightarrow{\text{final}} \text{R-CO-C}\equiv(\text{CH}^3)^3$$

Toutefois, pour obtenir la diméthylpinacoline (CH^3)^2=CH-CO-C$\equiv$(CH^3)^3, nous avons trouvé plus avantageux d'avoir recours au procédé d'alcoylation de M. Haller (2), c'est-à-dire de faire agir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la pinacoline ordinaire qui, on le sait, fixe au maximum deux radicaux CH^3 dans ces conditions.

On se rendra compte dans la partie expérimentale qu'aucune confusion n'est possible entre les pinacolines provenant de la déshydratation des pinacones étudiées et les cétones isomères préparées différemment.

Tout d'abord, ainsi que l'avait déjà remarqué Bertil Nyberg (3), les points d'ébullition des cétones du type CH^3-CO-C$\begin{smallmatrix}\diagup\text{CH}^3\\ -\text{R}\\ \diagdown\text{CH}^3\end{smallmatrix}$ sont de quelques degrés supérieurs à ceux des isomères du type R-CO-C$\equiv$(CH^3)^3.

D'autre part, les semicarbazones ou les oximes de ces divers types de cétones n'ont pas du tout les mêmes propriétés, constatations qui nous ont été très utiles dans les essais de séparation effectués sur les produits brut de la déshydratation des pinacones traitées.

Les mémoires suivants comporteront la description des corps obtenus par application des procédés généraux décrits dans ce qui précède et nous tirerons finalement la conclusion qui se dégage des faits actuellement connus.

(1) Le chlorure de pivaloyle nécessaire a été obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide pivalique (CH^3)$^3\equiv$C-COOH provenant lui même de l'oxydation de la pinacoline ordinaire par NaOBr (Cf. Richard et Langlais, *loc. cit.*).

Quant aux zinciques R-Zn-I, ils ont été préparés suivant les indications de M. Blaise (*Bull. Soc. Chim.; conférence*, 1911, t. **9**. Voir aussi Job et Reich, *Bull.*, 1923, t. **33**, p. 1414), en chauffant l'iodure alcoolique voulu avec le couple Zn/Cu (voir Dict. de Würtz 1er suppl. p. 697) en milieu toluénique et en présence d'acétate d'éthyle agissant comme catalyseur. La solution de zincique est ensuite refroidie dans l'eau glacée et l'on y ajoute goutte à goutte le chlorure d'acide. On traite enfin par l'eau et sépare la couche toluénique qu'on lave et distille.

(2) Haller et Bauer, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 585.

(3) Bertil Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1962.

N° 47. — B. Sur la déshydratation de quelques pinacones et sur de nouvelles pinacolines (Partie expérimentale); par **MM. R. LOCQUIN** et **L. LEERS** (1).

(1.2.1926.)

1° *Déshydratation du triméthyl n-propylglycol :*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7_{(n)} \end{matrix} > C(OH)\text{-}C(OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Après action de l'acide sulfurique concentré et froid, 50 gr. de cette pinacone fournissent, entre 130 et 160°, 28 gr. d'un liquide mobile que nous avons soumis tel quel à l'action de la semicarbazide libre en solution hydro-alcoolique.

Tous traitements effectués, nous avons ainsi obtenu un abondant dépôt d'une *semicarbazone* peu soluble dans l'alcool froid ainsi que dans l'éther. Après cristallisation de chaud à froid dans un mélange de ligroïne (eb. = 60-80°) et d'alcool, elle se dépose en cristaux fondant instantanément à 119-120° sur le bain de mercure, point de fusion qui n'est pas modifié même par cristallisation dans d'autres solvants. Trouvé 0/0 : C = 58,5 ; H = 10,6 ; calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: C = 58,39 ; H = 10,26.

En dépit d'un examen très minutieux, nous n'avons pas pu retirer des eaux-mères de la préparation ou de la cristallisation de cette semicarbazone un composé isomère nettement défini et l'emploi de l'hydroxylamine, au lieu et place de la semicarbazide, n'a pas mieux réussi.

Par ébullition avec une solution concentrée d'acide oxalique, la semicarbazone fondant à 119-120° donne une *cétone en* $C^8H^{16}O$ se présentant sous l'aspect d'un liquide incolore, d'odeur camphrée, éb. = 149°,5 sous 745 mm.; D_4^0 = 0,838. Trouvé 0/0 : C = 74,65 ; H = 12,54 ; calculé pour $C^8H^{16}O$: C = 75 ; H = 12,5.

Traitée par le réactif de Crismer cette cétone pure donne aisément une *oxime* ayant une grande tendance à la cristallisation, bouillant à 101-102° sous 12 mm. et fondant à 58°.

La cétone $C^8H^{16}O$ en question est certainement la *diméthyl-4.4-hexanone-5 :*

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \text{—}C^3H^7_n \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

car par oxydation au moyen de NaOBr elle donne principalement un *monoacide* en $C^7H^{14}O^2$ bouillant à 98-99° sous 9 mm. (Trouvé 0/0 : C = 64,99 ; H = 10,77 ; calculé pour $C^7H^{14}O^2$, C = 64,61 ; H = 10,77) qui n'est autre que l'acide diméthylpropylacétique $\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \\ CH^3 \end{matrix} > C\text{-}COOH$

(1) Voir mémoire précédent des mêmes auteurs.

déjà obtenu différemment par Haller et Bauer (1). En effet, sous l'action du chlorure de thionyle, cet acide en $C^7H^{14}O^2$ fut transformé en *chlorure* bouillant à 45° sous 10 mm. lequel, versé dans de l'éther saturé de gaz NH^3, donne immédiatement un *amide* fondant à 95-96°, point qui est exactement celui qu'avaient indiqué les auteurs précités pour l'amide de leur acide diméthyl-propyl-acétique.

Nous ajouterons que par action de l'alcool méthylique en présence d'un peu d'acide sulfurique nous avons transformé notre acide en son *éther méthylique* qui n'avait pas encore été décrit. Il constitue un liquide mobile bouillant à 141-145° à la pression ordinaire et refuse de fournir l'amide ci-dessus par simple action de l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée.

Remarque. — En dehors de l'acide précité, nous avons recueilli, dans les produits supérieurs de la distillation du produit brut de l'oxydation de la cétone $C^8H^{16}O$ au moyen de NaOBr, une faible quantité d'un autre acide solidifiable par refroidissement et se déposant en paillettes fondant vers 68° après cristallisation par évaporation lente de sa solution éthérée. L'analyse de ce corps a donné les chiffres suivants : $C = 60,63$; $H = 10,17$ 0/0, proportions qui correspondent sensiblement à la composition de l'*acide diméthyl n-propyllactique* $C^3H^7(CH^3)^2{\equiv}C\text{-}CHOH\text{-}COOH$ souillé peut-être d'un peu d'acide diméthylpropylacétique, ce qui expliquerait la teneur un peu forte en carbone. (Calculé pour $C^8H^{16}O^3$: $C = 60$; $H = 10$ 0/0).

La formation d'acide hydroxylé dans l'oxydation de notre pinacoline par NaOBr est pleinement d'accord avec les résultats déjà obtenus dans des cas analogues par Richard et Langlais ainsi que par Bertil Nyberg (2) et nous en trouverons d'autres exemples par la suite.

Expérience de contrôle : préparation et propriétés de la cétone $C^3H^7_n\text{-}CO\text{-}C{\equiv}(CH^3)^3$ isomère de la précédente. — Cette cétone ou *diméthyl-2.2-hexanone-3* était déjà connue; Haller et Bauer (3) l'ont extraite par distillation fractionnée des produits de l'éthylation de la pinacoline ordinaire; ils l'ont décrite comme bouillant de 146 à 148° et donnant une oxime fondant à 76-77°. Nous avons de nouveau préparé cette même cétone par condensation du chlorure de pivaloyle $(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CO\text{-}Cl$ avec l'iodure de zinc propyle normal. Brute elle passe entre 140 et 150° à la pression ordinaire; combinée à la semicarbazide elle donne rapidement une *semicarbazone* que, par cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool, on obtient en belles aiguilles fondant à 153-154°, soit 34° plus haut que la semicarbazone de la cétone isomère décrite précédemment. Trouvé 0/0 : $N = 22,45$; calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: $N = 22,7$.

Par ébullition avec une solution concentrée d'acide oxalique on régénère de cette semicarbazone fondant à 153-154° la *diméthyl-2.2-*

(1) Haller et Bauer, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 129.
(2) Richard et Langlais, *Bull.*, 1910, t. 7, p. 467; Bertil Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 1963.
(3) Haller et Bauer, *Ann. de Ch*, 1913, t. 29, p. 323.

hexanone-3 pure, liquide mobile $D_4^0 = 0,829$, bouillant exactement à 143°,5 sous 745 mm. c'est-à-dire 6° au-dessous du point d'ébullition de la cétone en -CO-CH^3 son isomère. Trouvé 0/0 : C = 74,7 ; H = 12.65; Calculé pour $C^8H^{16}O$: C = 75,0 ; H = 12,5. Elle donne effectivement une oxime fondant à 76-77°.

Dans le but de nous rendre compte du résultat que fournirait l'action de l'hypobromite de soude sur la diméthyl-2.2-hexanone-3 $(CH^3)^3 \equiv C$-CO-$C^3H^7{}_n$ dont nous venons de parler, nous avons traité par ce réactif, suivant le mode opératoire mentionné précédemment, une petite quantité de cette cétone. Nous avons pu isoler une très faible quantité d'un acide distillant vers 155-160° et qui d'après la constitution de la cétone initiale peut être de l'acide pivalique ou de l'acide butyrique normal. Ces deux corps possédant le même point d'ébullition (161°), nous avons transformé l'acide obtenu d'abord en chlorure d'acide par action de $SOCl^2$ puis en amide par action d'une solution éthérée de gaz NH^3 sur le chlorure d'acide en question. Nous avons ainsi recueilli, après une seule cristallisation dans la ligroïne, de fines paillettes facilement sublimables fondant vers 150-152°. Or, le point de fusion de l'amide pivalique pur est situé à 155° tandis que la butyramide fond à 115-116°. Sans aucun doute nous avons donc affaire à de l'amide pivalique et par conséquent l'oxydation de notre cétone $(CH^3)^3 \equiv C$-CO-⋮-$C^3H^7{}_n$ a coupé la molécule à l'endroit indiqué par le trait pointillé, ce qui revient à dire que l'action de NaOBr a éliminé le groupement $C^3H^7{}_{(n)}$.

Ce résultat confirme ce qu'avaient déjà signalé d'autres auteurs (1), à savoir que l'hypobromite de soude attaque souvent d'autres cétones que les méthylcétones. Peut-être est-ce là une propriété commune aux cétones dans lesquelles le groupement CO est lié à un atome de carbone très substitué? Nous n'avons pas vérifié ce point faute de matière.

En résumé, la déshydratation du triméthyl *n*-propylglycol (CH^3)-$(C^3H^7{}_n)$-C(OH-C(OH)$(CH^3)^2$ ne fournit pratiquement que la pinacoline en -CO-CH^3 ou diméthyl-4·4-hexanone-5 : CH^3-CO-C$(CH^3)^2$-$(C^3H^7{}_n)$ bouillant à 149°,5 sous 745 mm.; la semicarbazone de cette pinacoline fond à 119-120° ; son oxime bout à 101-102° sous 12 mm. et fond à 58°.

La constitution de cette cétone résulte de ce fait que, par action de NaOBr, on obtient comme produit principal de l'oxydation l'acide diméthylpropylacétique à côté d'un peu d'acide diméthylpropyllactique.

Quant à la cétone isomère ou diméthyl-2.2-hexanone-3 : $C^3H^7{}_n$-CO-C-$(CH^3)^3$, on ne peut pas l'obtenir par le même procédé. Préparée synthétiquement d'une tout autre manière elle bout à 143° sous 745 mm. et donne une semicarbazone fondant à 153-154°.

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 254, avait déjà oxydé par NaOBr une cétone en — CO-C^2H^5 avec élimination de deux atomes de carbone. Voir aussi *Lieb. Ann.*, 1893, t. **275**, p. 180 et 1903, t. **327**, p. 180, ainsi que *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2028.

Par oxydation au moyen de NaOBr elle fournit un peu d'acide pivalique.

Aucune confusion n'est donc possible entre ces deux cétones isomères.

2° *Déshydratation du triméthyl-isopropyl-glycol :*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7_{iso} \end{matrix} \!\!>\! C(OH)\text{-}C(OH) \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

24 gr. de cette pinacone déshydratés au moyen de l'acide sulfurique concentré et froid ont donné 18 gr. de pinacoline brute bouillant de 130 à 160° avec palier entre 147 et 153°. Par action de la semicarbazide sur ce produit brut nous avons obtenu une *semicarbazone* qui par cristallisation dans l'alcool méthylique se dépose en gros cristaux fondant à 150°. Trouvé 0/0 : N = 22,85 0/0; calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: N = 22,72.

Nous reviendrons plus loin sur ce que nous avons pu retirer des eaux-mères de la préparation et de la cristallisation de ce composé.

En faisant bouillir la semicarbazone ci-dessus avec une solution concentrée d'acide oxalique nous avons mis en liberté la cétone correspondante $C^8H^{16}O$ constituée par un liquide d'odeur camphrée bouillant à 150-151° sous 750 mm.; D^0_4 = 0,856. Trouvé 0/0 : C = 74,76; H = 12,48; calculé pour $C^8H^{16}O$: C = 75,0; H = 12,5.

Le rendement en cette pinacoline pure a été de 55 0/0 de la théorie rapportée au glycol initial soumis à la déshydratation.

Son *oxime* (prép. par le réactif de Crismer) bout à 104-105° sous 14 mm. et se dépose par évaporation lente de sa solution éthérée en gros cristaux, fondant à 41°. Trouvé 0/0 : N = 10; calculé pour $C^8H^{17}ON$: N = 9,8. Cette oxime, de même que ses homologues, est hydrolysable par ébullition avec une solution concentrée d'acide oxalique mais elle résiste plus que la semicarbazone correspondante.

La cétone $C^8H^{16}O$ régénérée de la semicarbazone fondant à 150-151° ne peut être que la *triméthyl-2.3.3-pentanone-4 :*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}}\text{-}CO\text{-}CH^3$$

car, oxydée par NO^3H, elle fournit *un acide* bouillant à 104-105° sous 12 mm., se prenant immédiatement en masse dans le ballon récepteur, fondant à 41-42° et contenant 63,75 0/0 de carbone et 10,65 0/0 d'H. Or, ces chiffres analytiques correspondent sensiblement à la composition d'un acide en $C^7H^{14}O^2$ (théorie : C = 64,6; H = 10,77 0/0), c'est-à-dire n'ayant qu'un atome de carbone de moins que la cétone dont il dérive. On a donc affaire à l'*acide*

diméthyl isopropylacétique :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ C^3H^7_{iso}\!-\!C\text{-}COOH \\ CH^3 \nearrow \end{matrix}$$

Après l'avoir transformé en *chlorure*, lequel bout à 148-150° à la pression ordinaire, nous l'avons caractérisé par son *amide* qui se dépose du benzène en fins cristaux fondant à 129°. Trouvé 0/0 : N = 10,77; calculé pour $C^7H^{15}ON$: N = 10,85.

Examen des eaux-mères de la préparation et de la cristallisation de la semicarbazone fondant à 150-151° précédemment décrite. — Nous avons retiré de ces diverses eaux-mères une très faible quantité d'un produit cétonique bouillant de 133 à 150° et refusant de se combiner à la semicarbazide même après contact prolongé.

Par contre, en le soumettant à l'action du réactif de Crismer, il donne une *oxime* fondant à 141° ce qui est précisément le point qu'ont assigné Nef (1) puis MM. Haller et Bauer (2) à l'oxime de la diméthylpinacoline ou *diméthyl-2.2.4-pentanone-4* : $(CH^3)^2{=}CH$-CO-$C(CH^3)^3$ laquelle ne serait autre chose par conséquent que la cétone en R-CO- isomère de la cétone en CH^3-CO- que nous avions retirée de la semicarbazone fondant à 150-151°.

Pour lever tous les doutes qui pouvaient subsister, nous avons répété les expériences des auteurs précités, c'est-à-dire que nous avons fait agir à refus l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la pinacoline ordinaire de façon à obtenir la diméthylpinacoline.

Nous avons ainsi constaté qu'effectivement, comme l'indiquaient MM. Haller et Bauer, cette cétone bout à 133-135° et qu'elle donne une oxime fondant à 141° absolument identique par toutes ses propriétés à celle que nous avions obtenue d'autre part.

La *semicarbazone* de la diméthylpinacoline n'ayant pas encore été décrite nous en avons péniblement recueilli 2 grammes en traitant 10 gr. de diméthylpinacoline par une solution tiède de semicarbazide pure dans l'acide acétique cristallisable. Elle se dépose, d'un mélange de ligroïne et d'alcool, en gros cristaux fondant à 132°. Trouvé 0/0 : N = 22,82 ; calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: N = 22.7

En résumé, la déshydratation du triméthylsopropylglycol (CH^3)-$(C^3H^7_{iso})$=C(OH)-C(OH)$(CH^3)^2$ fournit pratiquement une abondante quantité de la pinacoline en — CO-CH^3 ou triméthyl-2.3.3-pentanone-4 : $(CH^3)^2(C^3H^7_{iso})$ C-CO-CH^3 bouillant à 150-151° sous 750 mm.; la semicarbazone de cette pinacoline fond à 150° ; son oxime bout à 104-105° sous 14 mm. et fond à 41°. Par oxydation nitrique cette cétone donne de l'acide diméthylisopropyl acétique $C^7H^{14}O^2$, résultat dont découle sa constitution.

A côté de cette pinacoline en — CO-CH^3 se forment des traces de

(1) NEF, *Lieb. Ann.*, 1900, t. **310**, p. 328 et 329.

(2) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 585, et *Ann. de Ch.*, 1913, t. **29**, p. 313 à 349. Dans un mémoire ultérieur de ces derniers auteurs (*Ann. de Ch.*, 1924, t. **1**, p. 292) on trouve le point de fusion de 151° pour la même oxime mais il s'agit là d'une faute d'impression.

l'isomère eu — CO-R ou diméthyl-2.2-pentanone-4 : $C^3H^7_{iso}$-CO-C≡ $(CH^3)^3$ cétone déjà décrite par divers auteurs et donnée par eux comme bouillant à 133-135°. La semicarbazone de cette dernière cétone fond à 132° et son oxime à 141°.

On ne saurait donc confondre les deux cétones isomères.

(*A suivre.*)

N° 48. — Considérations sur la nitration de la cellulose; par E. CARRIÈRE.

(30.11.1925.)

Nous nous proposons dans cette étude de présenter les observations que nous avons faites, en suivant pendant 18 mois la fabrication du coton poudre et d'émettre quelques réflexions au sujet de ces observations.

Il a été employé, en moyenne, pour la nitration de 16 kilos de coton, en vue de la fabrication du CP_1 (coton poudre à 13,4 0/0 d'azote) par le procédé en turbines Selvig, 729 kilos d'un mélange sulfonitrique de composition :

$$NO^3H \overset{0/0}{=} 21,76 \quad H^2SO^4 \overset{0/0}{=} 65,29 \quad H^2O \overset{0/0}{=} 12,17 \quad NO^2 \overset{0/0}{=} 0,78$$

Après nitration du coton, on a obtenu un mélange présentant, en moyenne, la composition suivante :

$$NO^3H \overset{0/0}{=} 18,97 \quad SO^4H^2 \overset{0/0}{=} 66,75 \quad H^2O \overset{0/0}{=} 13,43 \quad NO^2 \overset{0/0}{=} 0,85$$

La nitration de la cellulose étant une éthérification par l'acide nitrique, l'acide sulfurique n'intervient pas dans la réaction. Admettons de plus que, conformément aux observations courantes, en analyse notamment, le liquide d'imbibition retenu par le coton nitré ne se différencie pas sensiblement du mélange sulfonitrique constituant le bain dans lequel le coton nitré plonge après nitration. étant donné surtout que ce bain est constamment maintenu en mouvement. Déterminons par le calcul la quantité de mélange sulfonitrique existante après nitration, en écrivant que la quantité d'acide sulfurique n'a pas varié. On aura :

$$\frac{X \times 66,75}{100} = \frac{729 \times 65,29}{100}$$

D'où : $$X = \frac{729 \times 65,29}{66,75} = 713 \text{ kilogr.}$$

Au cours de la nitration, la quantité d'acide nitrique ayant disparu est par suite égale à :

$$\frac{729 \times 21,76}{100} - \frac{713 \times 18,97}{100} = 23^{kg},35$$

En se basant sur des essais industriels de récupération de l'acide nitrique entraîné par l'air, on peut estimer à 2 kilos environ la perte d'acide nitrique par la ventilation de la turbine au cours de la nitration de 16 kilos de coton. Cette perte peut encore être estimée en comparant la somme des pertes d'acides par lavage et de l'acide nitrique incorporé dans la fabrication de 100 kilos de coton poudre, à la quantité d'acide sulfurique dépensée pour cette même fabrication. Pour cette estimation, on tient compte de la quantité d'acide sulfurique, qui correspond à 1 kilo d'acide nitrique; ce qui est une donnée de fabrication.

La quantité d'acide sulfurique réellement dépensée l'emporte sur la somme des pertes d'acide par lavages et de l'acide nitrique incorporé, parce que dans les pertes d'acides par lavages on a attribué aux acides perdus la composition des acides retenus après essorage, alors que les pertes par lavages correspondent effectivement à une teneur plus élevée en acide nitrique à cause de l'élimination d'acide nitrique à l'essorage par ventilation. Cette estimation, d'après des données de fabrication, conduit elle aussi à attribuer à la perte en acide nitrique par ventilation, au cours de la nitration de 16 kilos de coton. la valeur approximative de 2 kilos.

Les déductions, ci-dessus exposées, font donc apparaître que dans la nitration de 16 kilos de coton, en vue de la fabrication du CP_1 on utilise une quantité d'acide nitrique égale à :

$$23,35 - 2 = 21^{kg},35$$

En tenant compte des 400 grammes d'eau encore contenus, en moyenne, dans 16 kilos de coton mis en nitration, on déduit des données précédentes que la quantité d'eau qui prend naissance dans la réaction est :

$$\frac{713 \times 13,43}{100} - \frac{729 \times 12,17}{100} - 0^{kg},400 = 6^{kg},6$$

Nous sommes donc conduit à admettre, qu'en présence du mélange sulfonique dans lequel on plonge le coton, en vue de la farication du CP_1, il se forme une nitrocellulose beaucoup plus nitrée que le CP_1. lequel répond sensiblement à la formule $C^{24}H^{29}O^{9}(NO^{3})^{11}$ et exigerait pour $15^{k},6$ de coton mis en œuvre $17^{k},2$ d'acide nitrique.

Cette pernitrocellulose, en équilibre avec le bain de nitration correspondant peut être approximativement représentée par la formule $C^{24}H^{24}O^{5}(NO^{3})^{14}$. Les quantités d'acide nitrique fixée et d'eau formée ne se correspondent pas exactement, il y a un petit excédent d'eau indiquant l'élimination d'une molécule d'eau par anhydrisation entre deux radicaux oxhydriles.

Les mêmes déductions peuvent s'appliquer à la fabrication du CP_2 (coton poudre à 12 0/0 d'azote) par turbines Selwig. Il a été employé, en moyenne, pour la nitration de 16 kilos de coton, 611 kilos d'un mélange sulfonitrique de composition :

$$NO^{3}H = \overset{0/0}{20,79} \quad SO^{4}H^{2} = \overset{0/0}{60,38} \quad H^{2}O = \overset{0/0}{17,63} \quad NO^{2} = \overset{0/0}{1,20}$$

Après nitration du coton, on a obtenu un mélange, présentant en moyenne la composition suivante :

$$NO^3H = \overset{0/0}{17,96} \quad SO^4H^2 = \overset{0/0}{61,88} \quad H^2O = \overset{0/0}{18,84} \quad NO^2 = \overset{0/0}{1,33}$$

Déterminons par le calcul la quantité de mélange sulfonitrique existante après nitration, en écrivant que la quantité d'acide sulfurique n'a pas varié. On aura :

$$\frac{X \times 61,88}{100} = \frac{641 \times 60,38}{100}$$

D'où :

$$X = \frac{641 \times 60,38}{61,88} = 625^{kg},5$$

Au cours de la nitration la quantité d'acide nitrique ayant disparu est par suite égale à :

$$\frac{641 \times 20,79}{100} - \frac{625,5 \times 17,96}{100} = 20^{kg},9$$

En déduisant 2 kilos pour la perte d'acide nitrique par ventilation, il en résulte que la quantité d'acide nitrique utilisée pour la nitration de 16 kilos de coton en vue de la lormation du CP_2 est égale à :

$$20^{kg},9 - 2 = 18^{kg},9$$

La quantité d'eau éliminée est égale à :

$$\frac{625,5 \times 18,84}{100} - \frac{641 \times 17,63}{100} - 0^{kg},4 = 4^{kg},5$$

Nous sommes conduit à admettre, qu'en présence du mélange sulfonitrique, dans lequel on plonge le coton, en vue de la fabrication du CP_2 il se forme une nitrocellulose beaucoup plus nitrée que le CP_2 lequel répond sensiblement à la formule $C^{24}H^{31}O^{11}(NO^3)^9$ et exigerait pour les $15^k,6$ de coton mis en œuvre, seulement $14^k,1$ d'acide nitrique.

Cette pernitrocellulose, en équilibre, avec le bain de nitration correspondant peut être approximativement représentée par la formule $C^{24}H^{30}O^{10}(NO^3)^{10}.2NO^3H$.

La quantité d'acide nitrique correspondant à la quantité d'eau éliminée est égale à :

$$\frac{4,5 \times 63}{18} = 15^{kg},8$$

Il y a donc une quantité importante d'acide nitrique :

$$18^{kg},9 - 15^{kg},8 = 3^{kg},1$$

fixée par addition, comme il est représenté dans la formule ci-dessus.

L'analyse quantitative des changements qui se produisent dans les bains, au cours de la nitration, nous a conduit à admettre l'existence de pernitrocelluloses.

Nous allons montrer maintenant que cette interprétation permet d'expliquer simplement les propriétés des produits de nitration obtenus après essorage, dans les turbines Selwig. Les pernitrocellulose mises en présence d'eau ne sont pas stables ; elles se décomposent en acide nitrique et en CP_1 ou CP_2 suivant le cas. Les pernitrocelluloses après essorage retiennent environ leur poids de mélange sulfonitrique ayant servi à la nitration. Par lavage il viendra dans l'eau, à la fois le mélange acide retenu et l'acide nitrique engendré par la décomposition des pernitrocelluloses. L'analyse des eaux de lavages permet d'établir la composition des acides abandonnés.

Voici comment se comparent au point de vue de la composition le mélange d'acides éliminés par lavages et le mélange d'acides dans lequel plonge le coton nitré :

Désignation	NO^3H	SO^4H^2	H^2O	NO^2
Mélange d'acides éliminé par lavage du coton nitré, en vue de l'obtention du CP_1.............	27	62	11	
Composition du mélange sulfonitrique après la nitration.......	18,9	66,8	13,4	0,9
Mélange d'acides éliminé par lavage du coton nitré, en vue de l'obtention du CP_2............	34	55	11	
Composition du mélange sulfonitrique après la nitration	18	61,9	18,8	1,3

Le mélange d'acides éliminé par lavage est plus concentré que le mélange sulfonitrique ayant servi à la nitration. La décomposition des pernitrocelluloses par l'eau constitue une explication à cette concentration apparente des acides éliminés et à cette richesse en acide nitrique.

Il y a lieu de remarquer également que le CP_1 et le CP_2 jouissant de propriétés différentes doivent présenter des constitutions différentes. Le CP_1 n'est pas soluble à plus de 10 0/0 dans le mélange de 2 parties d'éther pour une d'alcool, tandis que le CP_2 est soluble à 94 0/0 au moins dans ce mélange. Or, les pernitrocellulose correspondant à ces deux variétés de nitrocelluloses sont nettement différentes. La pernitrocellulose correspondant au CP_2 renferme de l'acide nitrique fixé par addition et demeure toujours plus grasse

par essorage que la pernitrocellulose relative au CP_1. Celle-ci ne renferme l'acide nitrique que sous forme d'éther nitrique mais elle paraît contenir une fonction éther oxyde provenant de l'anhydrisation de 2 fonctions alcooliques. Les produits qui se forment au cours de la nitration du coton, en vue de l'obtention du CP_1 ne rappellent en rien le CP_2. Des prélèvements peuvent, en effet, être effectués au cours de la nitration du coton en auges et pots, avant que celle-ci soit terminée.

Après lavage, le taux d'azote de 11 échantillons prélevés étant sensiblement le même que celui du CP_2 (12 0/0 d'azote), le taux de soluble dans le mélange éther-alcool n'a été que 22 0/0.

MM. Berl et Klaye ont étudié « La nitration graduelle de la cellulose et la dénitration des nitrates de cellulose par les mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique » *(Zeitschrift für das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, année 1907, p. 403-406). Ces auteurs ont comparé les propriétés des produits résultants d'une nitration ou d'une dénitration graduelle provoquée par un bain de concention donnée au produit obtenu par nitration directe de la cellulose par ce bain. L'examen des tableaux donnés fait ressortir que les divers nitrates de cellulose, tout en se transformant présentent des propriétés qui sont en relation avec le premier état de nitration et qu'il n'y a jamais identité au point de vue du taux d'azote, de la solubilité dans le mélange éther-alcool et surtout de la viscosité après séjour dans un même bain de composition déterminée entre le produit de nitration directe et les produits résultants d'une nitration ou d'une dénitration partielle. Ces résultats concordent avec les faits mentionnés plus haut. L'existence des pernitrocelluloses permet de donner une explication des prises de feu. Les pernitrocelluloses instables ont une grande tendance à se décomposer sous l'influence d'un échauffement local. La stabilisation plus facile du CP_2 que du CP_1 est en relation avec les faits précédemment exposés.

Nous avons reconnu que 1000 kilos de CP_1 nitrés en turbine et bien lavés préalablement à l'eau froide émettent environ au cours des traitements de stabilisation par l'eau bouillante :

10 kilos d'acide sulfurique, 25 kilos d'acide nitrique, 14 kilos de produits organiques solubles. Par comparaison, 1000 kilos de CP_2 nitrés en turbines Selwig et bien lavés à l'eau froide, n'émettent en moyenne au cours des traitements de stabilisation par l'eau bouillante que 8 kilos d'acide sulfurique, 13 kilos d'acide nitrique, 6 kilos de produits organiques solubles.

L'étude analytique quantitative des phénomènes de nitration nous a montré que dans le cas de la nitration du coton, en vue de l'obtention du CP_2 il y avait fixation d'acide nitrique par addition. Cet acide s'élimine à peu près complètement au lavage dans le transporteur hydraulique, tandis que dans le cas CP_1 il y a une forte proportion de produits nitrés peu stables, non décomposés au bassin d'immersion.

En conséquence, l'élimination de l'acide nitrique abondante dans le traitement de stabilisation du CP_1 est plus faible dans le traitement de stabilisation du CP_2.

La stabilisation plus facile du CP_1 nitré par le procédé Thomson, que du CP_1 nitré en turbines Selwig peut être aussi expliqnée. Le passage lent sur le coton qui vient d'être nitré d'une eau acide et un peu tiède dans le procédé Thomson a pour effet de détruire plus complètement les pernitrocelluloses qu'un lavage à grande eau dans le transporteur hydraulique et dans le bassin d'immersion des coton nitrés en turbines Selwig. Sir Frédéric Nathan, dans sa conférence sur le Fulmicoton et sa fabrication *(The Journal of Society of Chemical Industry*, t. **28**, p. 177, année 1909) invoque également les décompositions des produits instables lors du déplacement, pour expliquer la stabilité plus facile du CP_1 nitré par le procédé Thomson, que du CP_1 nitré en turbines.

Par analogie avec ce qui vient d'être indiqué pour le procédé Thomson, on tronve que le CP_1 nitré en turbine Selwig, puis claircé après essorage, avec une fois et demie son poids d'acide sulfurique à 53° Baumé, est plus facile à stabiliser que le CP_1 nitré en turbines Selwig. Le clairçage avec l'acide sulfurique à 53° Baumé a pour effet de détruire plns complètement les pernitrocelluloses qu'un lavage à grande eau.

En résumé les faits observés lors de la nitration, du clairçage et de la stabilisation des deux variétés de coton poudre (CP_1 et CP_2) concordent bien avec l'existence de pernitrocelluloses et avec les formules approximatives que l'étude analytique de la nitration nous a conduit à admettre pour représenter la composition moyenne de ces produits instables.

N° 49. — Sur les α-alcoxybenzalacétophénones ; par MM. Charles DUFRAISSE et René CHAUX.

(22.1.1926.)

On sait que la théorie du tétraèdre, parfaite pour prévoir les cas d'isomérie et certaines de leurs particularités, n'est plus que d'un médiocre secours quand il s'agit de prévoir, du point de vue stéréochimique, les modillcations qu'apportera à une molécule une réaction déterminée. Les molécules, qui sont remarquablement en règle avec les lois de la stéréochimie quand elles ne réagissent pas, paraissent réfractaires à la même discipline dès qu'elles deviennent le siège de réactions chimiques intéressant leur configuration spatiale.

Tout particulièrement, dans les réactions relevant de la stéréoisomérie éthylénique, aucune loi, pas plus empirique que théorique, n'a pu être énoncée, dont le domaine d'application dépasse une zone étroite de réactions strictement apparentées entre elles. La formation des isomères, par exemple, semble régie par la pure fantaisie; aucun moyen ne permet à l'heure actuelle de prévoir avec certitude si la préparation d'un composé à fonction éthylénique donnera naissance simultanément aux divers isomères prévus

ou seulement à l'un d'eux (*) et à fortiori dans ce dernier cas ne pourra-t-on pas annoncer quel sera l'isomère obtenu.

Etant donné l'intérêt que présente, pour les progrès de la stéréochimie, la découverte de nouveaux cas d'isomérie, l'un de nous s'est attaché à rechercher les causes qui favorisent ou qui entravent l'apparition des stéréoisomères dans les réactions de formation.

Deux facteurs ont tout d'abord retenu l'attention, ce sont : 1° la nature des groupements fixés sur la double liaison :

$$\begin{matrix} 1 \diagdown & & \diagup 4 \\ & C=C & \\ 2 \diagup & & \diagdown 3 \end{matrix}$$

et 2° les positions relatives de ces mêmes groupements de part et d'autre de la double liaison.

En vue de sérier les difficultés et d'obtenir des renseignements qui soient d'une interprétation immédiate, et par conséquent à l'abri de toute confusion, deux des restes fixés sur la double liaison ont été maintenus invariables comme nature et comme position, seuls les deux autres ont subi des substitutions et des transpositions.

Les recherches ont porté sur la benzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5 et ses dérivés. On a remplacé successivement ou simultanément les deux atomes d'hydrogène de la fonction éthylénique par divers atomes ou groupements. Cette étude qui est en pleine voie de développement a déjà fourni des résultats précis : d'autres provenant de travaux en cours vont être publiés sans tarder.

Les atomes ou groupements étudiés sont les suivants : brome et iode (1), reste aminé (2), oxhydrile (2) et (3), reste alcoxylé (4), reste alcoxylé et halogéné simultanément (5).

Le reste alcoxylé n'avait été étudié qu'en position β (4) C^6H^5-CO-CH=C-C^6H^5 ;
                    |
                   OR
il nous est apparu comme indispensable d'examiner les isomères α, d'autant plus que nous étions en train d'étudier parallèlement l'influence de l'oxhydrile en α (3).

Le procédé de préparation utilisé ne fournit qu'un seul isomère : le second isomère, s'il se forme, ne peut se trouver qu'en proportion très petite dans le mélange. Dans le cas du dérivé méthoxylé, nous avons extrait des liqueurs mères de cristallisation un second

(*) Il est probable que tous les isomères possibles se forment dans tous les cas, mais le plus souvent en si petite proportion par rapport à l'un d'eux que ce dernier est le seul isolable, ce qui revient pratiquement au même que s'il se formait rigoureusement seul.

(1) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* [9], 1922, t. **17**, p. 138-198.

(2) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 573.

(3) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. chim.* [4] 1924, t. **35**, p. 676 et *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1946.

(4) Ch. Dufraisse et P. Gérald, *Bull. Soc. chim.* [4], 1922, t. **31**, p. 1285; une nouvelle publication sur ce sujet va paraître incessamment.

(5) Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 948.

produit : mais le rendement était trop faible pour nous permettre de fixer la constitution de cette substance.

Il semble donc bien que, tout comme dans le cas de la benzalacétophénone elle-même, un seul isomère puisse se former dans les conditions où nous opérons.

Des essais d'obtention du second isomère par transmutation ont été effectués, mais l'étude n'a pas été poursuivie dans cette voie : les α-alcoxybenzalacétophénones, trop fusibles (35° environ), et trop solubles, se liquéfient en présence de traces d'impuretés et donnent ainsi des mélanges incristallisables à la température ordinaire et par conséquent non séparables.

Le travail était terminé depuis longtemps et nous avions même utilisé l'un des composés comme matière première pour une autre recherche, actuellement en voie de publication, lorsque nous avons eu connaissance d'un intéressant mémoire de T. Malkin et R. Robinson (6). Notre travail est quelque peu imbriqué avec celui de ces savants lequel est lui-même imbriqué avec l'un de ceux que nous avions publiés précédemmen (3). Mais le point de vue auquel nous nous placions, entièrement différent de celui des auteurs anglais, nous obligeait de toute façon à préparer les corps pour notre compte.

Aussi, tout en annonçant l'antériorité ci-dessus, nous croyons devoir publier notre mémoire, tel que nous l'avions écrit, nous contentant de supprimer les réactions déjà décrites et pour lesquelles nous sommes d'accord avec nos devanciers.

On trouvera des différences plus ou moins importantes dans les techniques. Seules, des expériences comparatives pourront décider, dans chaque cas, la meilleure méthode à adopter, toutefois nous nous permettons de souligner le tour de main qui nous a permis d'obtenir les ω-alcoxyacétophénones (méthoxy- et éthoxy-) avec un degré de pureté très grand : nous avons pu ainsi donner le point de fusion de chacune d'elles. On trouvera, en outre, la description de l'α-éthoxybenzalacétophénone qui n'avait pas encore été décrite à notre connaissance.

Nous ferons les remarques suivantes à propos de la caractérisation des α-alcoxybenzalacétophénones, par hydrolyse avec transformation en phénylbenzylglyoxal : C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5. T. Malkin et R. Robinson (6) indiquent qu'ils traitent par la soude le produit de l'hydrolyse acide. Ce traitement à la soude, qui pourrait paraître accessoire, est essentiel si l'on veut aboutir à un corps cristallisable : il n'a pas seulement pour effet d'isoler la dicétone, mais, ainsi que l'un de nous l'a établi précédemment (3), il transforme l'isomère liquide en isomère cristallisable par l'intermédiaire du sel de la forme énolique. Or, ainsi que nous l'avons encore montré, c'est toujours la forme liquide que l'on obtient par les modes de formation comportant un chauffage. De sorte que, même avec une technique fournissant d'emblée le produit pur, si elle comportait un chauffage, on serait tenu pour la caractérisation par le point de fusion de passer par le traitement à la soude ou par la

(6) *Journ. of Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 369.

formation de l'un des dérivés métalliques que nous avons indiqués.

Enfin, en ce qui concerne la fixation de la structure des α-alcoxybenzalacétophénones C^6H^5-CO-C(OR)=CH-C^6H^5, nous donnons deux preuves supplémentaires de l'exactitude de la formule proposée : *a*) bromuration, puis transformation par hydrolyse en bromobenzylphénylglyoxal : C^6H^5CO-CO-CHBr-C^6H^5. *b*) scission en acide benzoïque et ω-alcoxystyrolène. Cette dernière réaction sera étudiée en détail dans un prochain mémoire.

1° *α-Méthoxybenzalacétophénone.*

$$C^6H^5-CO-\underset{\displaystyle OCH^3}{\underset{|}{C}}=CH-C^6H^5$$

A. — *Préparation.*

La préparation de la cétone éthylénique comporte la mise en œuvre d'ω-méthoxyacétophénone : nous allons donner d'abord quelques indications sur le mode d'obtention et les propriétés de ce dernier corps.

a) *ω-Méthoxyacétophénone* : CH^3-O-CH^2-CO-C^6H^5. — Ce composé a déjà été décrit par Pratt et Robinson (7) qui l'ont obtenu en employant la méthode de préparation mise au point par Sommelet (8) pour cette catégorie de composés. Ce procédé est une application de la méthode générale de Blaise : action du réactif de Griguard sur un nitrile. Toutefois nous avons apporté au procédé de Sommelet une légère modification, inspirée par les travaux de Ch. Moureu et Mignonac sur les cétimines (9) : nous avons purifié le sel magnésien de la cétimine, intermédiairement formée, avant de soumettre à l'hydrolyse le produit de la réaction. On obtient ainsi la cétone à l'état de pureté.

Le méthoxyacétonitrile nécessaire à la préparation est obtenu aisément et avec de bons rendements par l'avantageuse technique de Gauthier (10).

Technique de la préparation de l'ω-méthoxyacétophénone. — Sur la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium provenant de l'attaque de 9gr,6 de magnésium par 68gr,8 de bromobenzène, agitée mécaniquement, on fait réagir peu à peu. à la température de 35°, 28gr,4 de nitrile en solution éthérée ; l'addition du nitrile convenablement réglée suffit à maintenir la température. Il se forme une huile extrêmement visqueuse qui se transforme bientôt en boules pâteuses s'attachant aux parois du ballon et à la palette de l'agitateur qui a même de la difficulté à tourner. Quand l'addition du nitrile est achevée, on chauffe le ballon au bain-marie à reflux

(7) *Journ of Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 748.
(8) *Bull. Soc. chim.* [4], 1907, t. **1**, p. 384-390.
(9) *Ann. Chim.* [9], 1920, t. **14**, p. 322.
(10) *Ann. Chim.* [8], 1909, t. **16**, p. 302-307.

pendant 1 h. 1/2 : les boules pâteuses attachées à la palette de l'agitateur se désagrègent peu à peu en donnant un magma cristallin, tandis que l'enduit collé aux parois du ballon se transforme en une matière opaque, d'un blanc légèrement verdâtre. Quand la réaction est terminée, l'éther est décanté, la masse cristalline (sel magnésien de la cétimine) est concassée rapidement, puis lavée à l'éther anhydre, après broyage sous une couche de ce solvant. Ces opérations doivent être conduites très rapidement afin d'éviter l'altération du produit particulièrement sensible à l'humidité et à l'oxygène de l'air (hydrolyse et résinification), quand il n'est pas protégé par une couche d'éther. Ces lavages ont pour but d'éliminer les produits accessoires de la réaction notamment le diphényle, que l'on ne pourrait séparer convenablement par distillation, ainsi que l'a signalé Sommelet dans le cas de l'ω-éthoxyacétophénone.

La bouillie cristalline en suspension dans l'éther est versée sur de l'eau glacée acidulée à 10 0/0 par SO^4H^2. De la solution éthérée on retire finalement 43 gr. d'un liquide légèrement jaune passant de 118° à 122° sous 13 mm. (Rendement 70 0/0). Le produit rectifié bout à 117-118° sous 13 mm. ; il est incolore, mais au contact de l'air il se colore très rapidement en jaune. Refroidi dans le mélange glace-sel, il cristallise : les cristaux fondent à 7-8°. Une purification par cristallisation dans l'alcool à basse température au moyen du dispositif décrit par l'un de nous (11) n'a pas élevé le point de fusion :

Indice de réfraction $n_D^{20,2} = 1,5338$; Densité : $D_4^{18} = 1,096$, $D_4^{21,2} = 1,093$. Variation de densité par degré $= 0,00094$ d'où $D_4^{20,2} = 1,0939$ (calc.). Réfraction moléculaire calculée (Eisenlohr 1911) $= 41,815$, trouvée : 42,62 ; Exaltation : $42,62-41,815 = 0,805$.

Semicarbazone de la ω-méthoxyacétophénone. — Nous avons employé pour la préparation de ce corps, la technique indiquée par Sommelet (12) dans le cas de l'éthoxyacétone : Le produit obtenu, recristallisé dans le benzène, se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 126-127°. (Pratt et Robinson (7) donnent comme point de fusion : 85°). La semicarbazone de l'ω-éthoxyacétophénone, préparée par Sommelet (8), fond à 128° ; le mélange avec la semicarbazone de l'ω-méthoxyacétophénone commence à fondre vers 110°.

Analyses. — Dosage d'azote : I. Subst., $0^{gr},1740$; volume d'azote $31^{cc},9$; température 21° ; pression réelle 730,96 ; trouvé N 0/0 20,46. — II. Subst., $0^{gr},1758$; volume d'azote $32^{cc},3$; température 21°,5 ; pression réelle 734,7. — Trouvé N 0/0 20,58. — Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$: N 0/0 20,29.

b) *Condensation de l'ω-méthoxyacétophénone avec la benzaldéhyde.* — Dans un petit matras on mélange : 6 gr. d'ω-méthoxyacétophénone, 4 gr. de benzaldéhyde. On a, d'autre part, préparé une solution de $0^{gr},9$ de sodium dans 10 cc. d'alcool méthylique ; on ajoute goutte à goutte 2 cc. de cette solution au mélange précédent refroidi dans l'eau glacée. L'addition des premières gouttes produit

(11) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* [9], 1922, t. 17, p. 165-169.
(12) *Bull. Soc. chim.* [4], 1907, t. 1, p. 387.

un échauffement notable : la température du mélange peut atteindre 40° lorsqu'on retire le matras du bain d'eau. On agite jusqu'à ce que l'on constate qu'il ne se produit plus d'échauffement. Le mélange réactionnel, liquide visqueux jaune orangé, est abandonné pendant 8 heures à la température du laboratoire, puis traité par un peu d'eau, et enfin acidulé avec une solution chlorhydrique à 10 0/0. Les traitements habituels (extraction à l'éther et distillations) fournissent 7gr,68 d'un liquide épais, légèrement jaune, passant surtout à 184-186° sous 3 mm. En portions de tête, on récupère d'abord quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque vers 60-70°, puis vers 100° la majeure partie de l'ω-méthoxyacétophénone qui n'a pas réagi ; on peut la faire de nouveau entrer en réaction sans distillation préalable : le rendement, qui sur une opération isolée est de 75 0/0 environ, se trouve notablement augmenté de ce fait dans une série d'opérations. L'amorçage spontané de la cristallisation n'a pas lieu dans le produit brut. Pour l'obtenir, on redistille ce dernier sous 3 mm., en recueillant la portion 184-186°, huile que l'on parvient, avec plus ou moins de peine, à transformer en une masse cristalline compacte, dure. On broye a masse au mortier, on la lave à froid à l'alcool méthylique, puis on la fait recristalliser dans le même solvant. Les cristaux obtenus sont très légèrement teintés de jaune et fondent à 34-35° : il s'oxydent lentement à l'air en donnant notamment de l'aldéhyde benzoïque. Ils sont extrêmement solubles dans tous les solvants usuels sauf l'eau.

Analyses. — Combustions : I. Subst., 0gr,2508 ; CO^2, 0,7431 ; H^2O, 0,1353. — Trouvé : C 0/0, 80,76 ; H 0/0, 5,99. — II. Subst , 0,2241 ; CO^2, 0,6625 ; H^2O, 0,1209. — Trouvé : C 0/0, 80,63 ; H 0/0, 5,99. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2$; C 0/0, 80,67 ; H 0/0, 5,88.

c) *Etude des eaux-mères de cristallisation de l'α-méthoxybenzalacétophénone.* — Dans le but de rechercher le stéréoisomère, prévu par la théorie. du corps fondant à 34-35°, nous avons procédé, sur les liqueurs-mères provenant de la préparation précédente, à une cristallisation fractionnée par évaporation lente. Nous avons recueilli presque uniquement des tables rectangulaires constituées par l'isomère déjà isolé, à l'état plus ou moins pur : toutefois par évaporation à sec nous avons obtenu une très faible quantité de petites touffes de fines aiguilles. Ces touffes, isolées soigneusement, ont été essorées sur plaque poreuse : le produit essoré était blanc et fondait à 103-105°. On pouvait penser que l'on avait affaire à de l'acide benzoïque impur, susceptible de se produire par oxydation de l'α-méthoxybenzalacétophénone pendant l'évaporation, mais le produit obtenu est insoluble dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium.

Le rendement extrêmement faible en cette matière ne nous a pas permis pour le moment d'en poursuivre l'étude.

B. — *Propriétés.*

a) *Hydrolyse.* — L'α-méthoxybenzalacétophénone soumise à une action hydrolysante perd son groupement méthyl et donne du

phénylbenzylglyoxal :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle OCH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C^6H^5 \rightarrow \left\{\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ \text{ou} \\ C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C^6H^5 \end{array}\right.$$

corps susceptible de se présenter sous trois formes : deux formes cristallines, l'une instable p. f. 67°, la seconde stable p. f. 90° et une forme huileuse dérivant de la précédente par action de la chaleur. De la forme huileuse on peut retourner à la forme cristalline stable par l'intermédiaire des sels métalliques (sels de sodium, d'antimoine) (3). La forme huileuse qui se produit toujours dans les réactions où l'on chauffe, ce qui sera le cas pour l'hydrolyse de l'α-méthoxybenzalacétophénone, se prête mal à une caractérisation : il est avantageux de la transformer en isomère solide par le procédé indiqué plus haut.

Alors que les dérivés alcoxylés en β sont très sensibles aux agents d'hydrolyse (4), les produits de substitution en α se montrent très résistants vis-à-vis des mêmes agents. Les solutions aqueuses diluées de potasse ou d'acide chlorhydrique sont sans action à chaud sur l'α-méthoxybenzalacétophénone. L'hydrolyse a été obtenue en employant une solution de gaz bromhydrique dans l'alcool faible.

Technique. — On dissout 0gr,12 d'α-méthoxybenzalacétophénone dans 2 cc. d'alcool et on étend de 0cc,5 d'eau ; dans la suspension trouble obtenue on fait passer un courant modéré de HBr pendant 2 à 3 minutes. Le mélange est ensuite chauffé au bain-marie à reflux pendant 20 minutes : on obtient un liquide orangé. La liqueur est étendue d'eau et ensuite épuisée à l'éther ; la solution éthérée, lavée au bicarbonate de sodium, est séchée sur chlorure de calcium (pour éliminer l'eau et l'alcool). On ajoute alors à la solution éthérée un petit fragment de sodium afin d'obtenir le sel de sodium du phénylbenzylglyoxal : il se produit une effervescence; la solution devient rouge foncé et il apparaît au bout de quelques minutes quelques flocons dus à des impuretés (le sel sodique du phénylbenzylglyoxal est soluble dans l'éther). La durée totale de la réaction est de 10 minutes environ. Le liquide est décanté, puis lavé avec une solution chlorhydrique à 10 0/0. De la solution éthérée on retire finalement une huile qui cristallise par amorçage avec du phénylbenzylglyoxal (p. f. 90°). Les cristaux essorés sur plaque poreuse et lavés à l'alcool fondent à 86° au bloc Maquenne (fusion instantanée); en solution alcoolique ils donnent une forte coloration brun verdâtre avec le perchlorure de fer (réaction du phéuylbenzylglyoxal); enfin l'épreuve du mélange avec le phéuylbenzylglyoxal (fondant à 90°) a confirmé l'identité des deux corps.

b) *Action du brome.* — L'α-méthoxybenzalacétophénone fixe facilement deux atomes de brome (6). Cette propriété nous a permis

d'avoir une nouvelle preuve de la position du groupement méthoxy ; l'hydrolyse du produit d'addition du brome fournit, en effet, de l'α-bromophénylbenzylglyoxal déjà préparé par Jorländer (13) par action du brome sur le phénylbenzylglyoxal :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle OCH^3}{\underset{|}{C}}Br\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{\text{hydrolyse}}$$

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5 + CH^3OH + HBr$$

Technique. — Le dibromure d'α-méthoxybenzalacétophénone a été hydrolysé de la même manière que l'α-méthoxybenzalacétophénone. Le liquide orangé obtenu est étendu d'eau ; après traitement habituel à l'éther, on en retire une huile orangée. Cette dernière cristallise après séjour dans le vide sulfurique. Après essorage sur plaque poreuse, les cristaux jaune clair ont été identifiés avec l'α bromophénylbenzylglyoxal par l'épreuve du mélange.

d) *Essai d'isomérisation à la lumière solaire.* — L'α-méthoxybenzalacétophénone en solution dans l'alcool méthylique a été exposée en tube scellé dans le vide à la lumière solaire pendant plusieurs jours : elle s'est transformée en une résine incristallisable.

2° *α-Ethoxybenzalacétophénone :*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}C^2H^5}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C^6H^5$$

A. — *Préparation.*

La méthode de préparation de l'α-éthoxybenzalacétophénone est exactement semblable à celle que nous avons décrite pour l'α-méthoxybenzalacétophénone : action de l'ω-éthoxyacétophénone sur la benzaldéhyde en présence de méthylate de sodium.

L'ω-éthoxyacétophénone $C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ décrite par Sommelet (8) a été préparée suivant la technique de cet auteur, avec la modification mentionnée à propos de l'ω-méthoxyacétophénone, qui nous a permis d'obtenir un produit très pur. C'est un liquide légèrement jaune bouillant à 99-100° sous 3-4 mm., à 124-125° sous 13 mm. qui cristallise à la température du mélange glace-sel ; les cristaux fondent à 8-9° et une recristallisation à basse température au moyen du dispositif indiqué précédemment (11) n'a pas élevé le point de fusion. Indice de réfraction : $N_D^{20,9} = 1,5222$. Densité $D_4^{18} = 1,059$; $D_4^{21,2} = 1,056$. Variation de densité par degré : 0,00094 ; d'où $D_4^{20,9} = 1,0563$. Réfraction moléculaire trouvée 47,36 ; calculée : 46,428. Exaltation : 47,36 — 46,428 = 0,94.

Condensation de l'ω-éthoxyacétophénone avec la benzaldéhyde. —

(13) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 417.

On fait réagir 4gr,92 d'ω-éthoxyacétophénone sur 3gr,18 de benzaldéhyde en présence de 1cc,5 de solution de méthylate de sodium (0gr,9 de sodium dans 10 cc. d'alcool méthylique) dans les mêmes conditions que dans le cas de l'α-méthoxyacétophénone. La distillation donne 4gr,55 d'un liquide jaune visqueux passant à 175-176° sous 2mm,5 ; on récupère en portions de tête la benzaldéhyde et l'ω-éthoxyacétophénone qui n'ont pas réagi. Le rendement d'une opération en produit brut est de 60 0/0, mais comme l'ω-éthoxyacétophénone récupérée est mise de nouveau en réaction le rendement se trouve augmenté quand on fait une série d'opérations. L'huile obtenue cristallise au bout d'un certain temps. Le produit brut cristallisé est purifié par recristallisation dans l'alcool éthylique (1 cc. alcool pour 1 gr. de produit) à la température du mélange glace-sel, au moyen du dispositif dont nous avons déjà parlé (11). Après 4 recristallisations on obtient des cristaux légèrement teintés de jaune fondant à 34-35°; ils s'oxydent lentement à l'air en donnant notamment de l'aldéhyde benzoïque ; ils sont très solubles dans les solvants usuels. Le point de fusion de l'α-éthoxybenzalacétophénone est extrêmement voisin de celui de l'α-méthoxybenzalacétophénone (34-35°) ; le mélange de ces deux corps est liquide à la température de 20°.

Analyses. — Combustions : I. Subst., 0gr,2315 ; CO^2, 0,6846 ; H^2O, 0,1328 — Trouvé : C 0/0, 80,64 ; H 0/0, 6,37. — II. Subst., 0gr,2405 ; CO^2, 0,7123 ; H^2O, 0,1409. — Trouvé : C 0/0 80,74 ; H 0/0, 6,46. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2$: C 0/0, 80,95 ; H 0/0, 6,35.

B. — *Propriétés.*

Nous avons appliqué à l'α-éthoxybenzalacétophénone une réaction que l'un de nous (1) a décrite à propos de l'α-bromobenzalacétophénone. L'α-éthoxybenzalacétophénone chauffée avec de la potasse ou de la soude sèche pulvérisée se scinde en ω-éthoxystyrolène et benzoate alcalin d'après l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(OC^2H^5)=CHC^6H^5 + KOH$$
$$= C^6H^5CO^2K + C^6H^5CH=CHOC^2H^5$$

Cette réaction donnant naissance à de l'ω-éthoxystyrolène nous jugeons plus rationnel de la décrire en détail dans le mémoire que nous nous proposons de publier prochainement sur la question des ω-éthoxystyrolènes.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

Nota. — Ces recherches ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rothschild.

N° 50. — Etude optique de bases benzyliques et indaniques; par MM. Ch COURTOT et P. PETITCOLAS.

(11.1.1926.)

Dans le présent mémoire, nous poursuivons l'étude optique de bases, commencée au *Bulletin* 1925, t. **37**, p. 115 et nous nous proposons d'examiner, du point de vue réfractométrique et absorptiométrique, la benzylaniline, les *o. m.* et *p.*tolylbenzylamines en tant que bases secondaires, la dibenzylaniliue ainsi que les dibenzyltoluidines isomères, la benzylindanylaniline et les trois benzylindanyltoluidines comme bases tertiaires.

Nous avons en cours également l'étude de la diindanylaniline et des diindanyltoluidines, mais elle présente des particularités. et nous en ferons l'objet d'une prochaine publication.

Parmi les bases précédentes. quelques-unes sont déjà connues, et d'aucunes depuis fort longtemps, mais leurs constantes sont si différentes, suivant les auteurs, qu'il nous a paru indispensable, avant d'aborder l'étude optique, de préciser quelques propriétés physiques de ces corps, en nous entourant de toutes les précautions pour avoir en mains des produits purs.

Benzylaniline. — Cette base, préparée à partir du chlorure de benzyle et de l'aniline, par Fleischer, dès 1868 (1) a fait l'objet de nombreux travaux. Elle a été obtenue par réduction de la benzylidèneaniline, 1° au moyen du sodium et de l'alcool éthylique, Otto Fischer (2); ou en milieu amylique, Diels (3); 2° par électrolyse, Brandt (4); 3° par l'hydrogène sur le nickel divisé, Mailhe (5); 4° par l'acide formique, Wallach (6); enfin Franzer (7) a encore obtenu cette base par réduction de la benzylphénylhydrazone.

Le point de fusion prend toutes les valeurs entre 31° (Diels) et 39° (Franzer), selon les auteurs.

Le procédé le plus économique de préparation paraît être l'action du chlorure de benzyle sur l'aniline. Cependant Fleischer (*loc. cit.*), chauffe à 160°, pendant 24 heures, en tubes scellés 1 mol. de $C^6H^5-CH^2-Cl$ et 2 mol. d'aniline et constate que la réaction n'est pas totale.

Nolan et Clapham (8) opèrent à 140° dans une étude semi-industrielle, enfin Ullmann (9) s'est rendu compte que l'atome de chlore du chlorure de benzyle possède une mobilité beaucoup plus grande qu'on ne l'admettait jusqu'alors : il opère à t $\leqslant$ 30° et obtient une

(1) *Lieb. Ann.*, 1868, t. **138**, p. 225.
(2) *Id.*, 1887. t. **241**, p. 330.
(3) *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1074.
(4) *D. ch. G.*, t. **42**, p. 3461.
(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1921. t. **29**, p. 107 et t. **30**, p. 436.
(6) *Lieb. Ann.*, 1905, t. **343**, p. 70.
(7) *Journ. f. prakt. Chem.* 1905, t. **72**, p. 215.
(8) *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1925, t. **44**, p. 220.
(9) *Encyclopédie d'Ullmann*, 1914, t. **1**, p. 445.

benzylaniline, f. 32°, sans préciser toutefois le rendement. Nous avons vérifié l'observation trouvée dans l'Encyclopédie d'Ullmann et l'avons étendue à la série des bases étudiées.

La benzylaniline que nous avons préparée, a été obtenue en mélangeant à froid 2 mol. gr. d'aniline et 1 mol. gr. de chlorure de benzyle, réactifs fraîchement distillés. Après quelques minutes de contact, on observe une précipitation de chlorhydrate d'aniline qui devient abondante par agitation. Cette précipitation est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur que l'on modère par refroidissement extérieur avec de la glace. On abandonne ensuite à la température ordiuaire et à l'abri de l'humidité pendant quelques heures. On essore et lave à l'éther le chlorhydrate d'aniline qui séché sous vide, pèse 126gr,1. La solution éthérée est lavée au carbonate de soude à 10 0/0, puis à l'eau et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après élimination de l'éther au bain-marie, on distille l'huile restante, brunâtre, sous vide et sépare les fractions suivantes :

1° Entre 68° et 170° sous 11 mm............	38 gr.
2° Entre 170° et 225° sous 11 mm...........	118
3° Entre 225° et 228° sous 11 mm...........	38

En fin de distillation de la première fraction, nous avons observé une cristallisation dans la colonne Vigreux. Ces cristaux sont du chlorhydrate d'aniline provenant de ce que la réaction se complète sous l'influence de la chaleur. Par abandon de cette première fraction pendant deux jours, elle laisse déposer 2gr,2 de $C^6H^5.NH^2.HCl$ isolés comme précédemment, en sorte que, au total, nous en obtenons 128gr,3 ce qui implique une entrée en réaction des 99 0/0 du chlorure de benzyle mis en œuvre.

Après plusieurs rectifications ou cristallisations des différentes portions, nous avons finalement obtenu de l'aniline; 107 gr. de benzylaniline pure, soit un rendement de 58,5 0/0 et 29 gr. de dibenzylaniline pure, soit 21,2 0/0.

La benzylaniline ainsi obtenue se présente, recristallisée par évaporation de sa solution alcoolique, en magnifiques tablettes incolores, pouvant atteindre 25 mm. de long et 7 mm. de large sur 3 mm. d'épaisseur. Elle fond à 39° et bout à 171°,5 sous 10 mm. température remarquablement fixe. Après distillation, elle cristallise immédiatement et en totalité, de sorte qu'il est fort peu probable qu'elle existe, comme l'envisage Knoewenagel (1) sous deux modifications, l'une solide, f. 32°, l'autre liquide, cristallisant après plusieurs mois. La difficulté de cristallisation rencontrée par cet auteur tient vraisemblablement à ce qu'il recueille dans de trop larges limites de température : 185-190° sous 12 mm. température en outre trop élevée d'environ 15°, indice de la présence massive d'impuretés.

La proportion relativement considérable de dibenzylaniline obte-

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1914, t. 89, p. 32.

nue dans notre opération, est due sans doute à ce que nous n'avons pu freiner suffisamment l'élévation de température lors du mélange de l'aniline et du chlorure de benzyle. Avec un agitateur robuste, susceptible de rompre la masse dure du chlorhydrate d'aniline, on arriverait à diminuer la formation de base tertiaire en faveur de la base secondaire.

Benzylorthotoluidine. — Rabaud (1) a obtenu cette base en chauffant à 165-175°, pendant 40 heures, une molécule de chlorure de benzyle et deux molécules d'orthotoluidine. Il la décrit bouillant à 200-210° sous 15 à 20 mm.; par cristallisation de l'alcool, fusible à 56°. Le rendement est de 40 0/0. Law (2) réduit la N-benzylidène orthotoluidine, et la benzylorthotoluidine formée fond à 62°. Nous l'avons obtenue par mélange, à froid, de 1 mol. gr. d'orthotoluidine avec 1/2 mol. gr. de chlorure de benzyle. La réaction paraît plus lente que dans le cas de l'aniline. C'est seulement, en effet, après 24 h. de contact que les cristaux de chlorhydrate commencent à se déposer. On traite comme précédemment et on sépare ainsi 71gr,2 de chlorhydrate d'orthotoluidine au lieu de 71gr,75 exigés par la théorie.

La base secondaire a été purifiée par distillations et cristallisations successives dans l'alcool. Elle passe rigoureusement à 176° sous 10 mm., mais cependant fond toujours à 56°. Nous avons fait le chlorhydrate, régénéré la base et distillé à nouveau; recristallisée de l'alcool elle fondait toujours à 56°. Mais en changeant le dissolvant, et passant à l'éther anhydre, le point de fusion s'est élevé à 60°. La benzylorthotoluidine s'altère rapidement à la lumière en prenant une coloration verte. Sa solution alcoolique se teinte en violet. Le rendement, en produit pur, dans notre opération, s'élève à 70 0/0. Elle forme de superbes tablettes incolores.

La benzylorthotoluidine a été utilisée techniquement par les Farbwerke Meister Lucius et Brünig de Höchst (3) ainsi que par la firme Fred. Bayer (4) mais on ne trouve pas les constantes de cette base dans les deux brevets.

A côté de la base secondaire, nous avons obtenu 4 gr. de dibenzylorthotoluidine que nous décrirons au paragraphe des bases tertiaires.

Benzylmétatoluidine. — La benzylidènemétatoluidine, réduite électrolytiquement par Law (2), a donné la benzylmétatoluidine, liquide faiblement jaunâtre. Nous avons obtenu cette base, comme les deux précédentes, par action du chlorure de benzyle sur la métatoluidine à froid. La réaction est sensiblement plus rapide que dans le cas du dérivé ortho. On traite à la manière habituelle et isole la benzylmétatoluidine Eb = 179°,5 sous 10 mm., liquide mobile, très faiblement jaune, s'altérant très peu à l'air et à la lumière après soigneuse purification, incristallisable par refroidis-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. **5**, p. 742.
(2) *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 158.
(3) *D. R. P.*, 270942, *Fdl.*, t. **11**, p. 381, 1912.
(4) *D. R. P.*, 287008, *Fdl.*, t. **12**, p. 210, 1914.

sement à — 20°. Elle est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, peu dans l'alcool à froid. Le rendement en produit pur est de 43 0/0.

Analyse. — Subst. : 0gr,2159; CO^2, 0gr,6762; H^2O, 0gr,1503; — Calculé pour $C^{14}H^{15}N$, C 0/0, 85.27; H 0/0, 7.61. — Trouvé : C 0/0, 85.42; H 0/0, 7.78.

Dosage d'azote : Substance 0gr,2783.

Vol. d'N à 23° = 18cc,4. Pression 741mm,5 à 21°, N 0/0, 7.20, calculé, 7.10.

Il se forme ici encore de la base tertiaire, en quantité notable. Nous la décrirons plus loin.

Benzylparatoluidine. — On dissout la paratoluidine dans le chlorure de benzyle à 40-45° et, sitôt la dissolution achevée, on refroidit extérieurement par de la glace. Après quelques heures de repos, on traite comme il a été dit et recueille la quantité théorique de chlorhydrate de paratoluidine.

La benzylparatoluidine passe à la distillation à 181° sous 10 mm. Malgré plusieurs distillations, cette base, même régénérée de son chlorhydrate, se présente sous forme d'une huile faiblement jaunâtre, incristallisable; elle brunit rapidement à la lumière.

Le rendement en base secondaire est de 52 0/0. Nous n'avons pu réussir à la faire cristalliser, bien que Kohler (1) la signale solide sans toutefois préciser son point de fusion. Rabaut (2) lui assigne un point d'ébullition assez éloigné du nôtre, 205-215° sous 10-15 mm. Law *(loc. cit.)*, la décrit liquide ainsi que Apitzsch (3).

Dibenzylaniline. — La dibeuzylaniline a été préparée par Matzudaira (4) par action prolongée du chlorure de benzyle sur l'aniline, en présence de soude. Wedekind (5) l'obtient en faisant agir le chlorure de benzyle sur l'allylaniline. Elle se forme, comme produit secondaire, dans l'action du bromopropionate d'éthyle sur la benzylaniline, Bischoff (6). L'alcool benzylique agissant sur l'aniline. en présence d'iode comme catalyseur, donne un produit nettement impur, d'après le point d'ébullition que donne Knoewenagel (7) : 265-275° sous 15 mm.

Oscar Matter brevète l'emploi d'amidure de sodium, dans l'action du chlorure de benzyle sur l'aniline (8). Le rendement est, paraît-il, de 80 0/0, mais les constantes de la base ne sont point indiquées.

La dibenzylaniline que nous avons obtenue, recristallisée par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, fond à 69°,5 et bout très nettement à 226° sous 10 mm. Elle se présente en fines aiguilles incolores, très stables à la lumière.

(1) *Lieb. Ann.*, 1887, t. **241**, p. 360.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. **6**, p. 137.
(3) *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 3524.
(4) *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1611.
(5) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 521.
(6) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2674.
(7) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1914, t. **89**, p. 33.
(8) *D. R. P.*, 301832, *Fdl.*, t. **13**, p. 248.

Dibenzylorthotoluidine. — Cette base n'est pas décrite à notre connaissance et, étant donnée la faible quantité obtenue dans la préparation de la base secondaire, nous avons dû, pour en poursuivre l'étude, faire agir le chlorure de benzyle sur la benzylorthotoluidine.

La réaction, extrêmement lente à froid, s'effectue assez rapidement à 90-95°. Nous avons maintenu le mélange à cette température pendant douze heures. La masse se colore en vert, devient visqueuse, mais ne laisse pas déposer de chlorhydrate, même au refroidissement. On la traite, en milieu éthéré, par une solution de CO^3Na^2 à 10 0/0. La couche éthérée est ensuite lavée à l'eau, séchée sur sulfate de soude et débarrassée de son éther par distillation au B.-M. On obtient une huile épaisse qui, à la rectification, laisse passer du chlorure de benzyle inaltéré, puis la base secondaire et enfin à 222-223° sous 10 mm. la base tertiaire. Elle offre une certaine difficulté de cristallisation : il est nécessaire, pour l'obtenir avec le point de fusion correct 42°, de ne soumettre à la cristallisation qu'une base passant dans un intervalle de un degré. On la dissout dans la ligroïne 50-55° et on ajoute de l'alcool. Par évaporation lente de la ligroïne, le produit précipite en magnifiques cristaux prismatiques, parfaitement incolores, inaltérables à la lumière. La base présente les mêmes constantes après mise en liberté du chlorhydrate, redistillation et recristallisation. Notons qu'elle présente très facilement le phénomène de la surfusion. Elle est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, la ligroïne. Par contre, elle est peu soluble dans l'alcool.

Analyse. — Subst. : 0gr,2587; CO^2, 0gr,8338; H^2O, 0,1770. — Calculé pour $C^{21}H^{21}N$, C 0/0, 87.80; H 0/0, 7.30. — Trouvé, C 0/0, 87.90; H 0/0, 7.60.
Dosage d'azote : Substance 0gr,3606.
Vol. de N à 24° = 16cc,75. Pression 741 mm. à 21°. — Calculé N 0/0, 4.87. Trouvé, 5.03.

Dibenzylmétatoluidine. — Les Farbwerke Meister Lucius et Brünig de Höchst, dans le brevet 115653 (1) du 21 janvier 1900 se réservent un procédé de préparation de colorants triphénylméthaniques dans lequel elles emploient la dibenzylmétatoluidine. Mais nous n'avons trouvé aucune constante de cette base. Nous l'avons obtenue comme produit secondaire dans la préparation de la benzylmétatoluidine. Elle fond à 78°, recristallisée de l'alcool chaud. Elle se présente en fines aiguilles incolores, stables à la lumière. Elle est très soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme. peu dans l'alcool froid. Elle bout très nettement à 229° sous 14 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2080; CO^2, 0gr,6674; H^2O, 0gr,1417. — Calculé pour $C^{21}H^{21}N$, C 0/0, 87,8; H 0/0, 7.3. — Trouvé : C 0/0, 87.51; H 0/0, 7.57.
Dosage d'azote : Subst. 0gr,3334.
Vol. de N à 21°,5 = 15cc,1. Pression 742 mm. à 20°,5. N 0/0, calc. 4.87, trouvé, 4.94.

Dibenzylparatoluidine. — Cannizzaro a depuis longtemps pré-

(1) *Fdl.*, t. 6, p. 256.

paré cette base par action du chlorure de benzyle sur la paratoluidine.

Il la décrit fondant à 54°,5-55°. Par recristallisation de sa solution alcoolique chaude, nous l'avons eue fusible à 56°, en belles aiguilles incolores. Elle bout à 233° sous 11 mm. Très soluble dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole, le chloroforme, elle l'est peu dans l'alcool froid.

Oscar Matter *(loc. cit.)* l'a préparée également par l'action de l'amidure de sodium sur un mélange de chlorure de benzyle et de paratoluidine, mais il ne donne pas les constantes du produit obtenu.

Benzylindanylaniline. — Nous avons préparé cette base par action du chlorure d'indanyle sur la benzylaniline. La condensation s'effectue déjà à froid, mais est beaucoup plus lente cependant que la réaction du chlorure d'indanyle sur les bases primaires aromatiques. Après 1/2 heure de contact des réactifs à froid, on constate une légère précipitation de chlorhydrate. Après 48 heures, on peut essorer 60 0/0 de la quantité théorique de sel de base secondaire, mais ce n'est que par un chauffage ultérieur d'environ 2 heures à 70-75°, que la formation de chlorhydrate est intégrale. On le sépare, comme dans les précédentes opérations, par essorage et lavage à l'éther. La solution éthérée, qui renferme la base tertiaire, est traitée par une solution de carbonate de soude à 10 0/0, puis à l'eau et séchée sur sulfate de soude. Après récupération de l'éther, l'huile obtenue est additionnée de 300 cc. d'alcool à 95° et de 50 cc. de benzène et abandonnée à la cristallisation, par évaporation lente des solvants. On obtient une base parfaitement incolore, bien cristallisée en petits prismes, fusibles à 75° après deux cristallisations dans le même couple de solvants. La base résiste bien, ainsi purifiée, à l'action de la lumière. Fondue, elle donne un liquide incolore, très visqueux, qui ne cristallise alors que très difficilement, même par refroidissement dans un mélange glace-scl. Elle bout à 255° sous 16 mm.

Analyse. — Subst. : 0gr,1565; CO^2, 0gr,5061; H^2O, 0gr,1016. — [Calculé pour $C^{22}H^{21}N$: C 0/0, 88.29; H 0/0, 7.02. — Trouvé : C 0/0, 88.19; H 0/0, 7.21.

Dosage d'azote : Subst., 0gr,4143. Vol. de N, à 18° = 16cc,8. Pression 770 mm. $t = 19°$. N 0/0, calc., 4.68, trouvé, 4.58.

Benzylindanylorthotoluidine. — Le mélange de benzylorthotoluidine et de chlorure d'indanyle est porté quelques minutes à 50-60° pour obtenir un liquide homogène, puis abandonné quatre jours à température ordinaire. La masse laisse déposer des cristaux f. 56°, de benzylorthotoluidine. La condensation ne paraît donc pas se produire; on le vérifie d'ailleurs par une prise d'essai qui, traitée par l'éther, n'abandonne absolument pas de chlorhydrate. On porte alors à 70-75° et déjà avec une heure de chauffe on observe un abondant précipité de chlorhydrate. On traite à la M. H. après six heures, et le liquide, débarrassé de son éther, est soumis à des essais de cristallisation, mais tous infructueux. On distille sous

vide et on recueille une forte portion de benzylorthotoluidine. Entre 254 et 264° passe un produit visqueux, presqu'incolore, qui refuse de cristalliser, même refroidi à —20°. Nous avons redissous cette fraction dans l'éther anhydre et fait passer un courant d'HCl sec. Le chlorhydrate de base tertiaire précipite sous forme d'agglomérats cristallins, légèrement pâteux. On broie au mortier, après décantation et lave plusieurs fois à l'éther anhydre, enfin on décompose le chlorhydrate par l'ammoniaque. L'huile obtenue, rassemblée à l'éther, est distillée sous vide, après élimination de l'éther au B. M. On recueille un liquide légèrement jaune, passant nettement à 253-255° sous 14 mm. Il cristallise extrêmement lentement par suite de la viscosité du milieu. Après deux cristallisations dans l'alcool chaud, on isole finalement la base tout à fait pure f. = 95° en petits cristaux ténus, incolores. La benzylindanylorthotoluidine obtenue par évaporation lente (deux mois) de sa solution alcoolique se présente au contraire en prismes denses, incolores, peu altérables à l'air et à la lumière. Le rendement n'atteint que 19 0/0 de la théorie. Cette base est très soluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne. Elle est assez soluble à chaud dans l'alcool. Elle reste très facilement en surfusion ce qui nous a permis d'observer son indice de réfraction à 80°.

Analyse. — Subst., 0gr,2094; CO^2, 0gr,6762; H^2O, 0gr,1415. Calculé pour $C^{23}H^{23}N$: C 0/0, 88.18; H 0/0, 7.34. — Trouvé : C 0/0, 88.07; N 0/0, 7.50.

Dosage d'azote : Subst., 0gr,4255.

Vol. de N à 21°, 17 cc. Pression 751 mm. à 20°. N 0/0, calc., 4.45, trouvé, 4.47.

Benzylindanylmétatoluidine. — La condensation entre chlorure d'indanyle et benzyluétatoluidine a été effectuée comme dans le cas précédent et le traitement de purification a été identique. La base tertiaire passe nettement à 261-262°, sous 16 mm. mais ne cristallise pas. Bien que régénérée deux fois de son chlorhydrate et finement distillée, elle passe exactement à la même température, se présente comme une huile très visqueuse, jaune, avec une pointe de vert et refuse toujours de cristalliser, soit par refroidissement à — 20°, température à laquelle elle devient vitreuse, à cassure conchoïde, facilement friable, soit par évaporation ou refroidissement de ses solutions éthérée, benzénique, ligroïnique ou alcoolique. Le produit a donc été analysé dans ces conditions. Après six mois il a cristallisé spontanément et depuis nous l'obtenons facilement en belles aiguilles incolores F. 57°,5-58° (de l'alcool).

Analyse. — Subst., 0gr,1760; CO^2, 0gr,5678; H^2O, 0gr,1195. — Calculé pour $C^{23}H^{23}N$, C, 0/0, 88.18; H 0/0, 7.34. — Trouvé : C 0/0, 87.98; H 0/0, 7.54.

Dosage d'azote : Subst., 07gr,7700. — Vol. de N à 22° = 32cc,6. Pression 748°, $t = 24°$. — N 0/0, calc., 4.47, trouvé, 4.64.

Benzylindanylparatoluidine. — Le chlorure d'indanyle réagit sur la benzylparatoluidine beaucoup plus facilement que sur les autres bases secondaires étudiées jusqu'ici. Après 48 heures de contact, à température ordinaire, on obtient un rendement de 60 0/0. La base tertiaire bout à 264-266° sous 16 mm. C'est un liquide jaune légère-

ment brunâtre, facilement soluble dans l'alcool, à chaud, et cette solution dépose, par refroidissement, de menus cristaux incolores F. 76°, point immuable après 3 cristallisations. Elle reste facilement en surfusion sous forme d'un liquide visqueux, cette fois presque incolore, ne cristallisant que lentement par refroidissement dans un mélange glace-sel. La benzylindanylparatoluidine est très soluble dans le benzène, l'éther, la ligroïne.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2191$; CO^2, $0^{gr},7083$; H^2O, $0^{gr},1466$. — Calculé pour $C^{23}H^{23}N$: C 0/0, 88.18; H 0/0, 7.34. — Trouvé C 0/0, 88.16, H 0/0, 7.43.

Dosage d'azote : Subst., $0^{gr},4218$. — Vol. de N sous 21°,5 = $17^{cc},15$. Pression 750 mm., t = 20°. N 0/0, calc., 4.47, trouvé, 4.52.

Remarque. — Il convient d'observer que les rendements ne sont donnés qu'à titre d'indication. Ce sont, en effet, les rendements en produits purifiés aussi complètement qu'il nous a été possible, avec l'insistance nécessaire en vue des mesures physiques. Pour une étude chimique, ces rendements peuvent, dans tous les cas, être nettement améliorés.

Dans notre précédent Mémoire (1), nous avons trouvé une exaltation tout à fait imprévue de la réfraction moléculaire (R. M.) dans la phénylindanylamine, les trois tolylindanylamines et la xylylindanylamine alors que la R. M. de la méthylaniline, de l'éthylaniline et de la méthylorthotoluidine par exemple, est normale, en adoptant l'incrémeut de Brühl pour l'atome d'azote d'amine secondaire arylique. Nous nous sommes proposé d'examiner comment se comportait de ce point de vue, le radical benzyle, étant donnée sa parenté avec le radical indanyle, dans des bases analogues : benzylaniline et *o. m. p.* benzyltoluidines.

Nous avons au contraire observé, dans notre travail antérieur, que si l'aniline et les toluidines sont substituées à l'azote à la fois par un radical indanyle et par un radical aliphatique, la R. M. reprend une valeur normale, avec, bien entendu, l'incrément de Brühl pour l'azote d'amine tertiaire arylique. Il en est ainsi pour l'indanylméthylaniline et l'indanyléthylaniline. Dans ces conditions, il était intéressant de savoir si la bisubstitution à l'azote, dans l'aniline ou les toluidines, par deux radicaux benzyle, ou un radical benzyle et un radical indanyle, ou enfin par deux radicaux indanyle, provoquerait une nouvelle exaltation de la R. M. ou si au contraire, le second radical rétablirait une valeur normale de cette propriété optique.

C'est pour résoudre ces deux questions que nous nous sommes astreints à préparer les bases que nous venons de décrire, en nous entourant de toutes les précautions pour que les mesures soient exécutées sur des produits purs.

De plus, les spectres d'absorption de ces bases nous permettent d'examiner l'influence chromogénique des nouveaux substituants introduits et plus particulièrement d'établir si le substituant

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. **37**, p. 115.

méthyle, situé en ortho de l'atome d'azote (comme c'est le cas pour l'orthotolylbenzylamine, les o-tolyldibenzylamine et o-tolylbenzylindanylamine) a une influence hypsochrome dans ces molécules, en même temps qu'une action dépressive sur la R. M., comme il a été constaté par Ley et Pfeiffer (1) sur la diméthylorthotoluidine.

En ce qui concerne les R. M., pour avoir des données entièrement comparables avec notre premier travail, il eût fallu prendre l'indice de réfraction à + 15°, expérience impossible, nos bases étant pour la plupart solides, les points de fusion compris entre 39 et 95°. Il nous restait deux solutions : prendre à + 15° l'indice sur les solutions benzéniques par exemple, des bases, ou opérer sur la base fondue. Or les deux procédés présentent des inconvénients. Le benzène, comme nous l'avons déjà signalé, provoque une exaltation de la R. M. pour ce genre de composés. L'élévation de température agit dans le même sens, mais nous avons pu, dans une certaine mesure, établir son influence, en dressant avec les deux bases liquides de la série, la courbe des R. M. en fonction de la température, dans l'intervalle 15-80°. La correction de 80° à 15° est ainsi de 0,865; de 65° à 15° de 0,59.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. M_T indique la R. M. trouvée en appliquant la formule en n^2, dans les conditions de l'expérience.

M_R indique la R. M. réduite à + 15° en tenant compte de l'exaltatiou provoquée par la température où l'expérience a été faite.

M_B est la R. M. calculée avec les incréments de Brühl (2); l'exaltation, mesurée par M_R-M_B se trouve dans la dernière colonne.

Ce tableau nous montre que le radical benzyle n'a sensiblement pas d'action exaltatrice dans la benzylaniline, mais qu'au contraire, dans les benzyltoluididines, il agit nettement comme exaltant, surtout lorsque le méthyl est situé en méta et para. Nous retrouvons, dans les benzyltolylamines, la même allure du phénomène observé sur les bases indaniques correspondantes, à l'intensité près. Le radical benzyle est moins exaltant que le radical indanyle.

Dans les bases tertiaires dibenzylées, l'exaltation provoquée par le premier groupe benzyle subsiste, sans altération marquée, sauf pour le dérivé orthométhylé qui montre une dépression considérable.

Pour les bases tertiaires benzylées et indanylées, nous observons encore une exaltation de la R. M., exagérée nettement par rapport aux bases tertiaires précédentes et nous reconnaisons là l'influence du radical indanyle. Mais, chose curieuse, le dérivé orthométhylé présente la même formidable dépression.

De sorte que nous pouvons conclure, avec Ley et Pfeiffer, que le substituant méthyle situé en ortho de l'atome d'azote, a une influence dépressive sur la R. M. dans les bases tertiaires, *mais dans celles-là seulement.*

Au contraire, dans les bases secondaires : aniline et toluidines

(1) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 365.
(2) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 117.

	Nomenclature des bases	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Indice	M_T	M_R	M_B	$M_R - M_B$
1	**Benzylaniline**	39°	171°,5/10mm	D_4^{65} 1,0298	n_D^{65} 1,59562	60,43	59,84	59,72	0,12
2	**Benzylorthotoluidiue**	60°	176°/10mm	D_4^{65} 1,01416	n_D^{65} 1,58611	65,19	64,60	64,34	0,26
3	**Benzylmétatoluidine**..........	liquide	179°,5/10mm	D_4^{65} 1,00833	n_D^{65} 1,58451	65,43	61,84	64,34	0,50
4	**Benzylparatoluidine**	liquide	181°/10mm	D_4^{65} 1,00641	n_D^{65} 1,58324	65,44	64,85	64,34	0,51
5	**Dibenzylaniline**	69°5	226°/10mm	D_4^{80} 1,04436	n_D^{80} 1,60617	90,20	89,33	89,21	0.12
6	**Dibenzylorthotoluidine**	42°	223°/10mm	D_4^{65} 1,02347	n_D^{65} 1,58324	93,75	93,16	93,83	—0,67
7	**Dibenzylmétatoluidine**.......	78°	229°/11mm	D_4^{80} 1,0265	n_D^{80} 1,59603	95,15	94,28	93,83	0,45
8	**Dibenzylparatoluidine**.......	56°	233°/11mm	D_4^{65} 1,03721	n_D^{65} 1,60109	94,82	94,23	93,83	0,40
9	**Benzylindanylaniline**	75°	255°/16mm	D_4^{80} 1,06321	n_D^{80} 1,61108	97,64	96,77	96,25	0,52
10	**Benzylindanylorthotoluidine** .	95°	253–255°/14mm	D_4^{80} 1,04157*	n_D^{80} 1,58774	101,10	100,23	100,87	—0,64
11	**Benzylindanylmétatoluidine**..	57°5	261-262°/16mm	D_4^{80} 1,0486	n_D^{80} 1,60412	102,67	101,81	100,87	0,94
12	**Benzylindanylparatoluidine**..	76°	264-266°/16mm	D_4^{80} 1,0493	n_D^{80} 1,60318	102,53	101,67	100,87	0,80

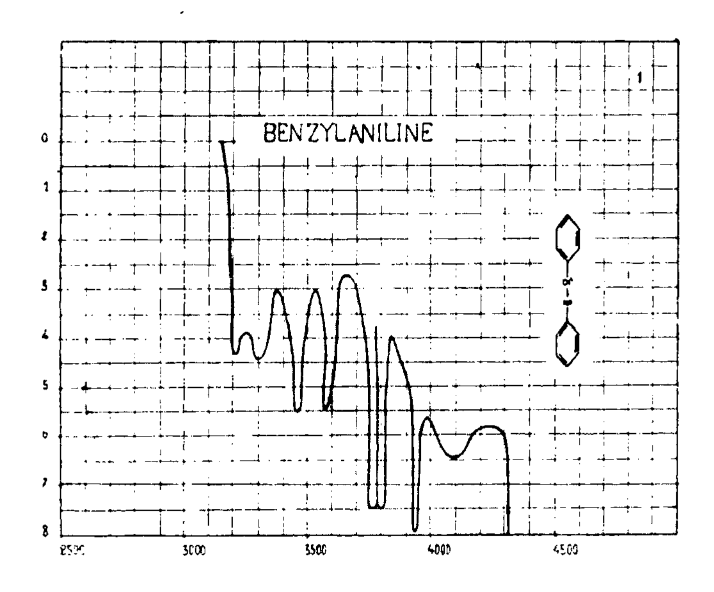
* Nous avons pu opérer à 80°, cette base se maintenant facilement en surfusion.

benzylées ou indanylées, la R. M. subit, dans tous les cas, l'action exaltante de ces radicaux, même lorsqu'il y a un groupe CH^3 en ortho de l'atome d'azote. Cette position confère seulement une exaltation moins prononcée que les positions méta et para.

Nous observons, en outre, l'action dépressive du groupe méthyle situé en ortho, sur les points d'ébullition. Elle est moins marquée dans les bases secondaires que dans les bases tertiaires, et dans celles-ci. elle est loin d'atteindre l'amplitude signalée par Ley et Pfeiffer sur la paraméthyldiméthylaniline et l'orthométhyldiméthylaniline, sans doute en raison du poids moléculaire beaucoup plus élevé de nos bases.

Spectres d'absorption.

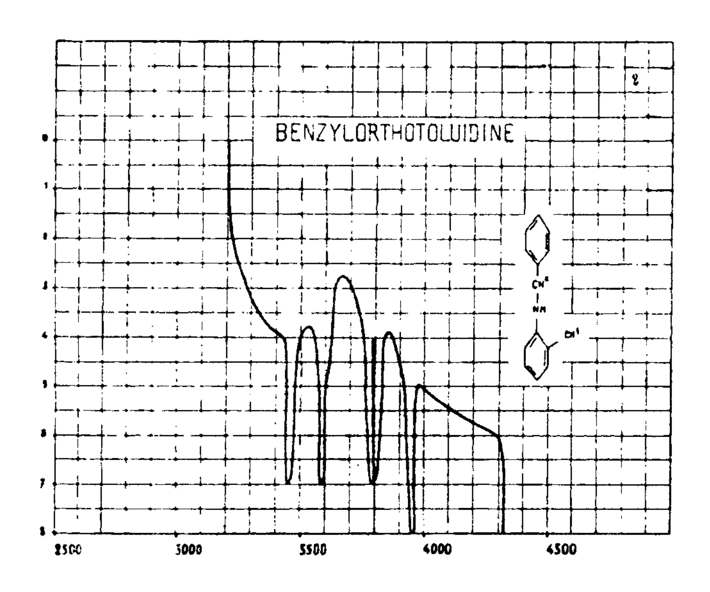
Les spectres d'absorption ont été déterminés comme dans notre précédent Mémoire; cependant, afin d'explorer plus complètement les différentes régions, nous sommes partis d'une solution-mère $\frac{M}{100}$ correspondant au zéro sur les graphiques, pour atteindre, par dilution progressive suivant la formule $\frac{M}{100 \times 2^n}$ la concentration $\frac{M}{25600}$ dilution 8 du graphique.

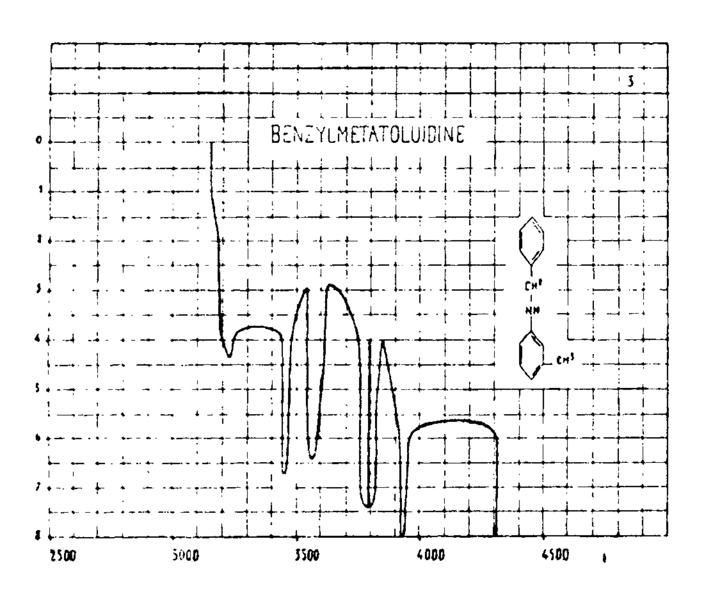


Interprétation.

Mettons tout d'abord en relief la parenté des douze spectres présentés. L'allure générale est comparable; les variations entre les différentes courbes nous permettent cependant les conclusions suivantes :

Si nous prenons la benzylaniline comme type, le groupe méthyle dans l'orthotolylbenzylamine a une action hypsochrome dans les



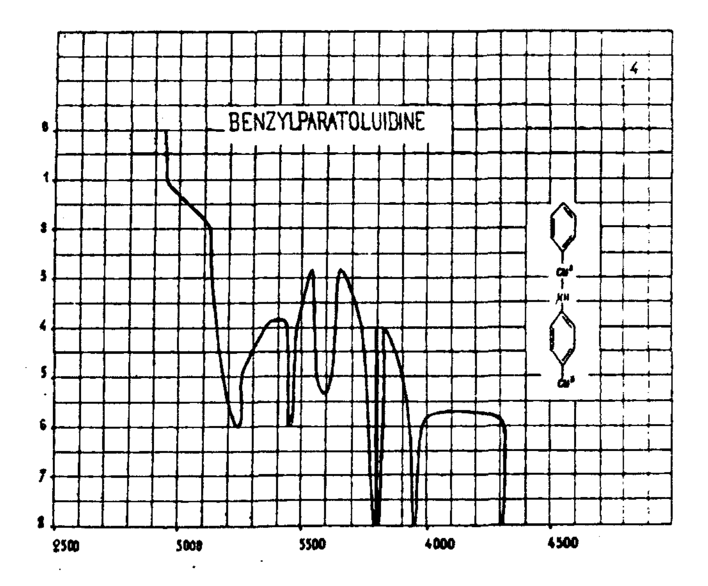


grandes longueurs d'onde, de $\frac{1}{\lambda} = 3180$ à 3330 et hypsochrome dans les courtes, de $\frac{1}{\lambda} = 3950$ à 4220. Par ailleurs, la courbe est sensible-

ment identique. Il convient cependant de noter un effet hyperchrome de $\frac{1}{\lambda} = 3330$ à 3570 et de 4220 à 4320.

Dans la métatolylbenzylamine, le groupe méthyle est hypochrome de $\frac{1}{\lambda} = 3270$ à 3350 et de 4000 à 4200. Il est, au contraire, hyperchrome de 3350 à 3450.

Nous observons une action fortement bathochrome de ce groupe méthyle lorsqu'il est situé en para, dans la courbe N° 4. Il a en outre un effet hyperchrome de $\frac{1}{\lambda} = 3200$ à 3420. A signaler aussi

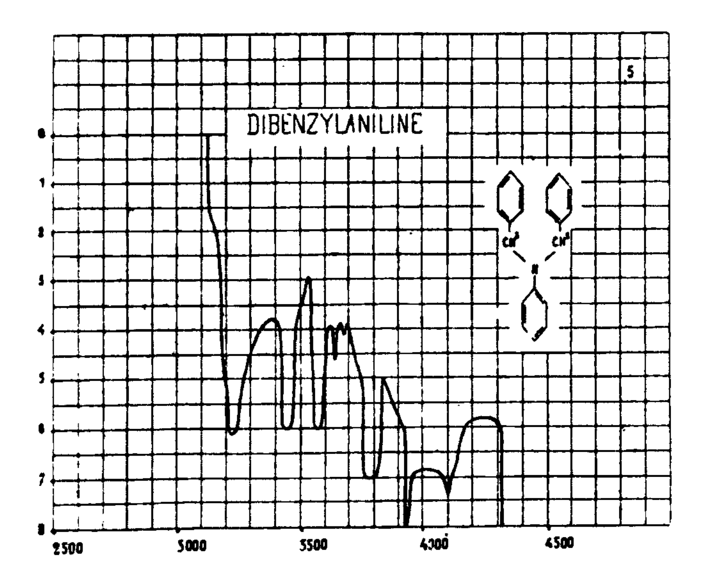


une légère hypochromie dans les courtes longueurs d'onde, de $\frac{1}{\lambda} = 4000$ à 4250.

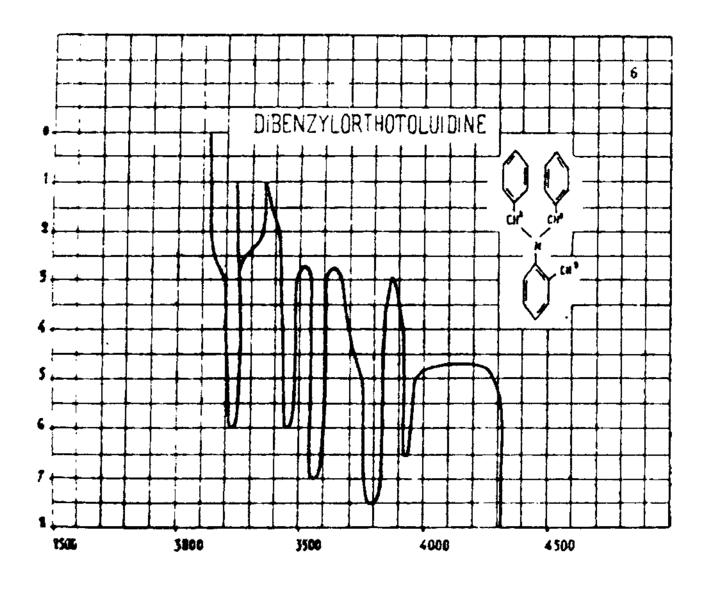
L'action résultante du groupe méthyle est hypsochrome et hypochrome en ortho, sensiblement nulle en méta, fortement bathochrome en para.

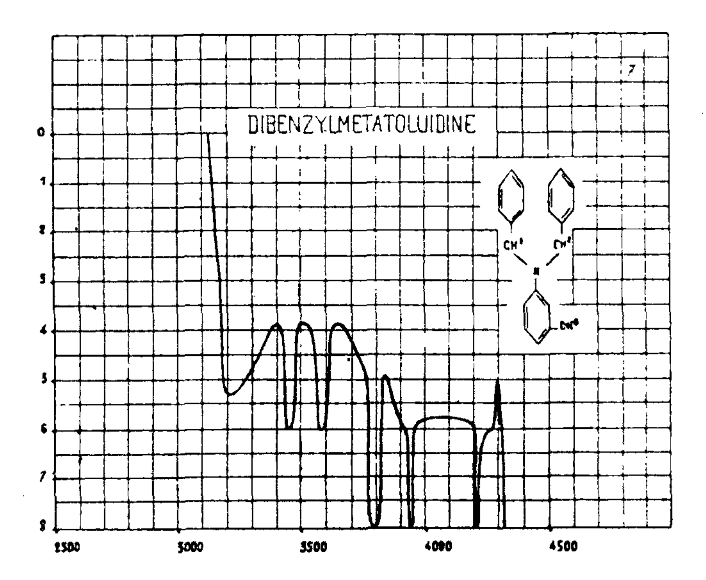
Le spectre de la dibenzylaniline, N° 5, peut se superposer à celui de la benzylaniline, N° 1, en ce sens que les bandes d'absorption sont dans les mêmes régions, aux ordonnées près. Le second groupe benzyle a une action hyperchrome partout et il est très légèrement bathochrome pour les dilutions 0,1 et 2.

Si nous comparons maintenant les toluidines dibenzylées à la dibenzylaniline prise comme type, nous constatons : une action hypochrome, pour toutes les bandes d'absorption, du groupe méthyle en ortho; un effet sensiblement nul du méthyle eu position méta (légères modifications hyperchromes de $\frac{1}{\lambda} = 3500$ à $\frac{1}{\lambda}$ 3550 et



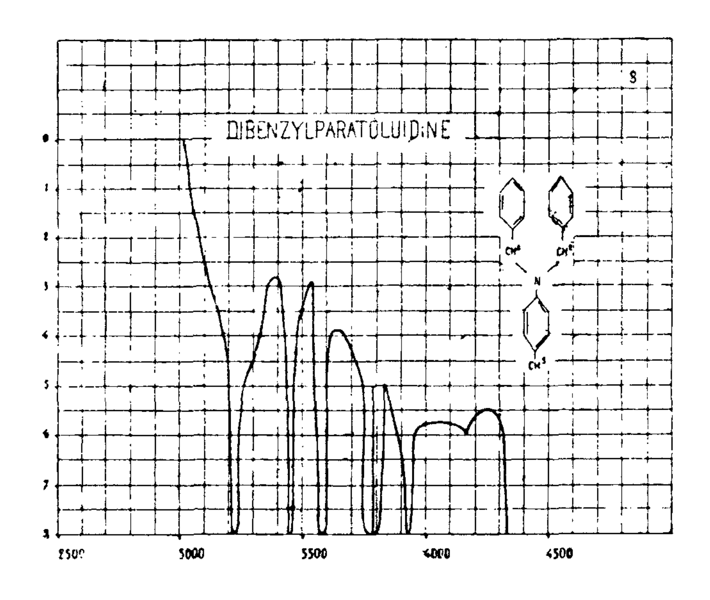
de 3770 à 3810; hyperchrome de $\frac{1}{\lambda} = 3180$ à 3270 et de 3940 à 4200) et enfin une action bathochrome du méthyle en para, dans les grandes longueurs d'onde, jusqu'à la dilution 4. Dans le reste du spectre, le méthyle en para est hyperchrome, sauf de $\frac{1}{\lambda} = 3330$ à 3420 et de 3940 à 4320 où il est légèrement hypochrome.





Phénomène curieux à observer : le second groupe benzyle, dans la dibenzylorthotoluidine, comparée à la monobenzylorthotoluidine, détruit complètement l'action hypsochromique dans les grandes longueurs d'onde et il ne subsiste qu'une action hypochrome, marquée d'ailleurs.

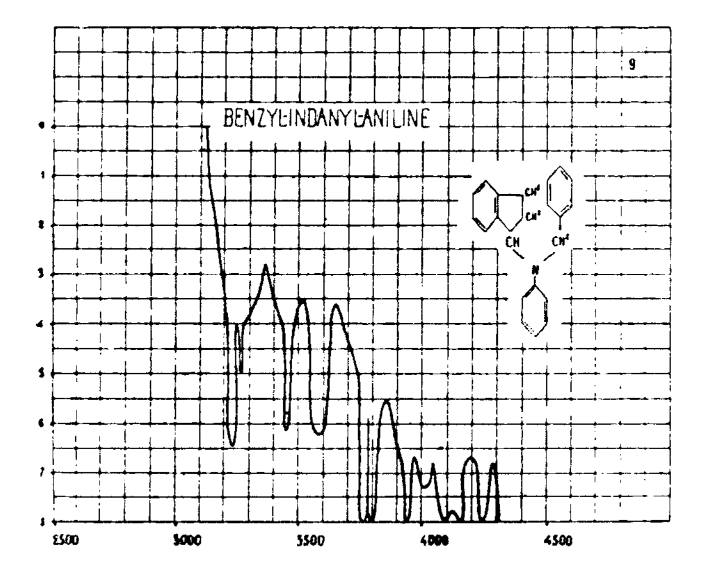
La benzylindanylanili e donne un spectre de même allure générale que celui de la dibenzylaniline, c'est-à-dire possédant l·



bandes d'absorption dans les mêmes régions; mais on observe une action hyperchrome, due au radical indanyle, sauf dans la région $\frac{1}{\lambda}$ comprise entre 3270 et 3340 où il a une faible action hypochrome.

En prenant la benzylindanylaniline comme type et en lui comparant la benzylindanylorthotoluidine, on constate une action hypsochrome et hypochrome considérable. Par conséquent, dans ce cas particulier, le radical indanyle agit d'une façon toute différente de celle que nous venons de voir pour le radical benzyle dans la dibenzylorthotoluidine : le groupe indanyle n'est plus supérieur chromogéniquement au groupe benzyle, bien au contraire.

Le spectre de la benzylindanylmétatoluidine est très voisin de celui de la benzylindanylaniline. On relève une très légère action

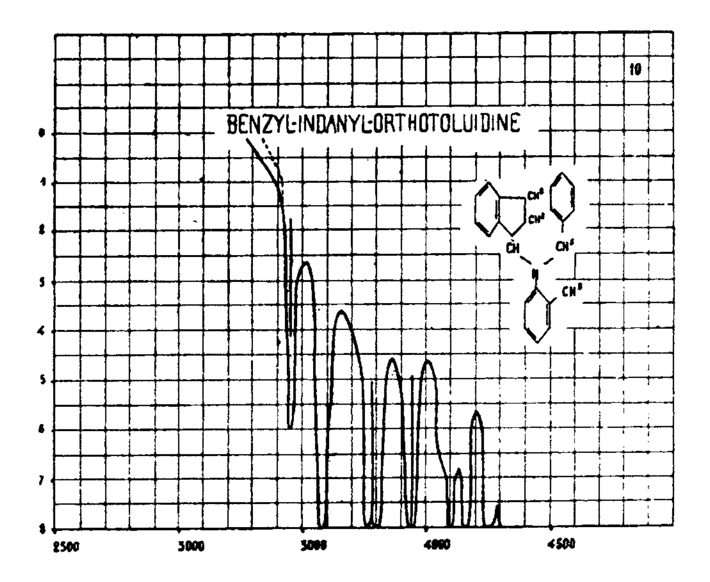


hyperchrome à 3250, 3450 et 3580 et un effet hypochrome de 3870 à 4320.

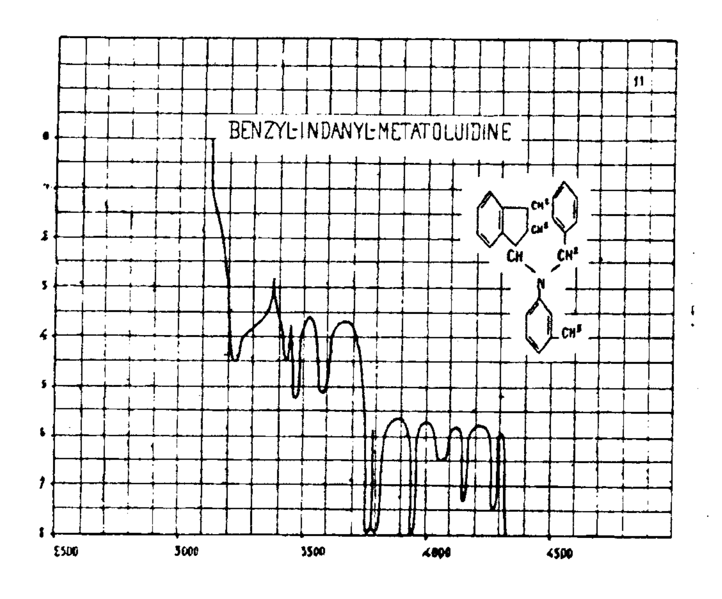
Enfin, le groupe méthyle en para, dans la benzylindanylparatoluidine a une action bathochrome dans les grandes longueurs d'onde et hypochrome dans les courtes, effets rapportés à la courbe de la benzylindanylaniline.

Si l'on compare maintenant la dibenzylparatoluidine et la benzylindanylparatoluidine, on observe un effet hyperchrome accentué du groupe indanyle dans les courtes longueurs d'onde et une action légèrement hypsochrome et hypochrome du même radical dans les grandes.

Pour nous résumer, nous dirons que dans ces bases, le radical indanyle se montre en général plus chromogénique que le groupe benzyle, mais la différence, dans ce genre de composés, est moins marquée que celle mentionnée précédemment entre l'indanylméthylbenzylamine et la diindanylméthylamine.

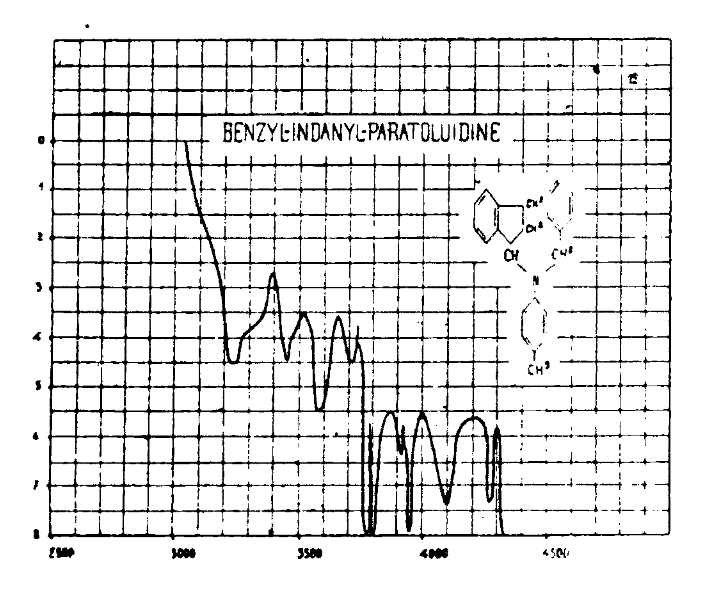


Quant aux relations, que l'on peut expérimentalement tirer, entre les R. M. et les spectres d'absorption, nous confirmons nos précédentes observations : sur les bases secondaires, nous avons constamment exaltation de la R. M., exaltation moins prononcée lorsque le méthyle est en ortho que lorsqu'il est en méta et en para et le spectre d'absorption, pour le dérivé orthométhylé, subit une action hypsochrome par rapport aux dérivés méta et surtout para méthylé.



Dans les bases tertiaires, le substituant méthyle, soudé en ortho, dans le noyau benzénique, par rapport à l'atome d'azote, provoque indubitablement une dépression des R. M., même quand les radicaux soudés à l'azote ont, par nature, une action fortement exaltatrice, comme c'est le cas pour les groupes benzyle et surtout indanyle, et à cette dépression doit correspondre suivant Ley et Pfeiffer, un spectre hypsochrome par rapport aux spectres des mêmes dérivés ayant le groupe en méta ou en para. Or, suivant les cas, nous observons tantôt un spectre hypsochrome (benzylindanylorthotoluidine) tantôt un spectre simplement hypochrome (dibenzylorthotoluidine), mais incontestablement, un affaiblissement de la valeur chromogénique de la molécule.

Cependant, cette relation, entre spectres d'absorption et R. M.,



demande à être appliquée judicieusement. On ne peut pas dire d'une façon générale qu'à une dépression de la R. M. correspond une absorption moins grande que celle observée sur un corps à R. M. normale ou exaltée. La relation n'est valable que pour des corps ne se différenciant que par la position du groupement substituant (méthyle dans notre cas) dans un même noyau benzénique : bases 6, 7 et 8 puis 10, 11 et 12. Elle est encore valable, pour les mêmes raisons, dans le cas des bases 2, 3, 4 bien que, dans la base 2, nous n'ayons pas encore de dépression, en valeur absolue, de la R. M. mais une dépression de l'exaltatiou par rapport aux bases 3 et 4. Enfin si, dans la base 2, le substituant méthyle passe à l'atome d'azote, on obtient une base isomère, mais tertiaire cette fois, pour laquelle la R. M. est conforme à la calculée (méthylbenzylaniline de notre précédent mémoire), dont le spectre est nettement différent de celui de la base secondaire isomère et généralement chromogéniquement plus active.

N° 51. — Dérivés benzidiniques de la thio-urée; par M. Léon PINTO.

(28.7.1925.)

1. *Généralités.*

Le but du présent travail a été de remplacer uu hydrogène de chaque groupe amino, dans la formule de la thio-urée, par des noyaux benzidiniques et l'étude du corps obtenu.

Le remplacement direct des hydrogènes par le noyau benzidinique n'est pas possible et par conséquent il a fallu suivre une voie indirecte. Nous avons donc fait agir de la benzidine sur du sulfure de carbone. Mais, dans ce cas, si nous traitons du sulfure de carbone par de la base libre de benzidine, les deux groupes amino de la diamine prendront part à la réaction, de sorte, qu'à la fin, nous obtiendrons une combinaison, ou mieux un mélange de combinaisons de structure indéfinie. Pour vaincre cette difficulté, il a fallu lier un groupe amino dans chaque molécule de benzidine, afin qu'il n'en reste qu'un pour réagir.

Dans ce but nous avons préparé la benzidine mouo-acétylée. On obtient ce dérivé comme produit secondaire de la préparation de la benzidine di-acétylée (1). Mais nulle part on ne mentionne la manière d'isoler le dérivé mono-acétylé.

En faisant alors agir deux molécules de benzidine mono-acétylée sur du sulfure de carbone, dans un milieu alcoolique, et après un long chauffage sur bain-marie, nous avons pu séparer la di-acétyl-di-benzidine-thio-urée en cristaux. Le corps obtenu répondait à la structure (I).

$$S{=}C\begin{cases} NH-C_6H_4-C_6H_4-NH-CO.CH^3 \\ NH-C_6H_4-C_6H_4-NH-COCH^3 \end{cases}$$

(I)

$$C{=}S\begin{cases} N(H)-C_6H_4-C_6H_4-NH^2 \\ N(H)-C_6H_4-C_6H_4-NH^2 \end{cases}$$

(II). Di-benzidine-thio-urée

En saponifiant alors le dérivé ci-dessus, par un acide minéral et notamment par de l'acide chlorhydrique étendu 1 : 10, nous avons obtenu de petits cristaux en feuillets. Ce nouveau corps était la base libre, c'est-à-dire, le corps recherché, dont la structure répondait à la formule (II). Cette diamine, comme d'ailleurs toutes les amines de la série aromatique, en présence d'acide azoteux et à température basse, se transforme à un corps diazoté où l'azote trivalent passe à l'état de pentavalent, tandis que parallèlement se forme le sel correspondant du diazonium. Ce dérivé diazonium

(1) *Liebig. Ann.*, t. 207, p. 332.

se copule facilement avec d'autres amines, ou phénols, en donnant des colorants, d'après la réaction générale connue.

Les colorants qu'on obtient sont d'une grande importance pour la teinturerie, car ils appartiennent à la série des « Salzfarbe, oder Substantive Baumwolifarbstoffe (1) », qui seuls colorent directement le coton sans l'aide des mordants. Il est vrai que certains colorants basiques, tels que le bleu de méthylène, le brun de Bismarck, la safranine, etc., colorent directement le coton mais ils sont d'un éclat insignifiant et d'une intensité tinctoriale très faible, de sorte qu'ils ne trouvent aucun emploi pratique.

II. *Préparation de la benzidine mono-acétylée* $C^{14}H^{14}N^{2}O$.

Ce corps, comme nous avons eu l'occasion de le mentionner plus haut, prend naissance. comme produit secondaire de la préparation de la benzidine di-acétylée.

On condense une partie de benzidine recristallisée dans l'alcool ou dans l'eau (la solubilité de la benzidine dans l'eau est de 3,5 0/00) avec une quantité dix fois plus grande d'acide acétique glacial (100 0/0) sur un bain d huile et sous un réfrigérant vertical. On maintient la temperature à 130°. Après trois heures la condensation est achevée. On refroidit le corps obtenu et le dérivé di-acétylé se sépare en cristaux brillants, de couleur brune.

Nous filtrons et nous pressons; en diluant le filtrat obtenu avec de l'eau et neutralisant avec précaution son acidité, par une solution de carbonate de sodium, on arrive à précipiter le dérivé mono-acétylé en flocons volumineux mais amorphes. Après refroidissement nous filtrons et nous séchons à 60° C. Le dérivé mono-acétylé se dissout dans l'alcool étendu, d'où il se sépare par refroidissement.

Le rendement est extrêmement faible car la majeure partie de la benzidine passe à l'état de di-acétyl-benzidine.

Ainsi de 50 gr. de benzidine nous obtenons seulement 4-4gr,5 du dérivé mono-acétylé.

III. *Préparation de la di-acétyl-di-benzidine-thio-urée* $C^{29}H^{26}N^{4}O^{2}S$.

On obtient ce corps en faisant agir de la benzidine mono-acétylée sur du sulfure de carbone dans un milieu alcoolique.

Dans la pratique, il faut traiter deux molécules de mono-acétylo-benzidine, dissoute dans la quantité d'alcool nécessaire, par un excès considérable de sulfure de carbone. La condensation dure pendant vingt heures, sur un bain-marie. Le ballon contenant les corps mis en réaction est muni d'un réfrigérant vertical.

On aperçoit la fin de la réaction par la disparition de l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Mieux, on peut la déceler lorsque un morceau de papier à l'acétate ou au nitrate de plomb, venant en contact avec les vapeurs qui sortent du réfrigérant, ne noircit plus. Si,

(1) Georgievics, *Lehrbuch der Farbenchemie*, p. 78.
(2) *Liebig. Ann.*, t. 207, p. 332.

avant, nous mouillons ce papier par quelques gouttes d'ammoniaque, il devient beaucoup plus sensible.

Après refroidissement, le dérivé benzidinique de la thio-urée précipite en majeure partie. On filtre et on presse. En évaporant le filtrat sur un bain-marie, nous pouvons obtenir une nouvelle petite portion du corps préparé. Le point de fusion de ce nouveau dérivé est au-dessus de 360°.

IV. *Préparation de la di-benzidine-thio-urée* $C^{25}H^{22}N^4S$.

Par saponification de la di-acétylo-di-benzidine-thio-urée, les groupes acétylés éliminent et on obtient la base libre.

Comme nous venons de le dire plus haut, nous avons opéré la saponification du dérivé di-acétylé de la benzidine-thio-urée, en le traitant par un acide minéral étendu et notamment par de l'acide chlorhydrique 1 : 10. Après un long chauffage sur un bain d'huile et sous réfrigérant, à une température de 125-130°, la base libre se sépare en jolis feuillets blancs, brillants mais graisseux. Ce corps cristallise avec de l'eau. En chauffant ces cristaux à 70°C, ils perdent leur eau de cristallisation et tombent en poussière. Nous filtrons, après refroidissement, et nous pressons ; en évaporant sur un bain-marie le filtrat obtenu, nous pouvons obtenir encore une petite quantité de base.

En diazotant cette diamine et la copulant avec des différents phénols ou amines aromatiques, nous avons obtenu des colorants divers.

Ainsi, en copulant le sel de diazonium de la di-chlorure-di-benzidine-thio-urée avec de l'acide amino-naphtol-disulfonique H, nous avons obtenu un colorant bleu foncé pour coton ; en copulant avec de la sulfophényl-méthyl-pyrazolone nous avons obtenu un colorant jaune pâle ; avec du β-naphtol un colorant rouge ; on peut encore copuler avec de la phényl-α-naphtylamine, etc.

V. *Analyse de la base litre de la di-benzidine-thio-urée* $C^{25}H^{22}N^4S$ (Poids moléculaire = 410).

Titrage par tétrazotation. — En diazotant une amine ou diamine connue, nous pouvons trouver son pourcentage en amine propre, mais en diazotant une amine inconnue, par une solution connue de nitrite de sodium, nous pouvons, en plus, estimer le nombre des groupes amino qu'elle contient.

Ainsi, si le dérivé obtenu est vraiment la di-amine libre de la di-benzidine-thio-urée, il faut dépenser 13^{cc},8 (deux molécules) d'une solution de nitrite de sodium à 10 0/0 pour diazoter ou plutôt pour tétrazoter 4^{gr},1 (un molécule) de la diamine préparée.

En effet, les résultats du titrage ne diffèrent pas trop du nombre trouvé par la théorie.

Nous avons dissous 2^{gr},05 de substance sèche (1/2 du centième de la mol.) dans quelques cc. d'eau par 3 cc. d'acide chlorhydrique à 30 0/0 à une température de 70°. Puis, par quelques morceaux de glace, nous avons abaissé la température. En titrant nous avons

dépensé 7 cc. de la solution à 10 0/0 de nitrite de sodium chimiquement pur.

La théorie demandait 6cc,9.

La tétrazotation s'opère à une température qui peut s'élever jusqu'à 12-13°, sans décomposition, comme dans le cas de la benzidine simple (1).

Dosage du soufre. — Nous avons dosé le soufre par fusion de la substance avec un mélange d'hydroxyde de potassium et de nitrate de potassium (nous employons de ce dernier le 1/8 du poids de l'hydroxyde) dans un creuset d'argent. Après quoi nous précipitons le soufre comme $BaCO^4$.

Poids de substance sèche analysé 0.3157, poids de SO^4Ba obtenu 0,1797 : poids du soufre contenu dans les 0.3157, de la substance : 0.02460. La théorie demandait 0.17941 de SO^4Ba et 0.02464 du soufre.

NOTA. — Le travail ci-dessus a été commencé au laboratoire des Usines des Matières colorantes du Pirée, et il a été achevé au laboratoire central agricole du Ministère de l'Agriculture.

N° 52. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. Mémoire V : Ortho-cyclohexylcyclohexanols; par M. Pierre BEDOS.

(31.1.1926.)

I. Action du chlorure de cyclohexyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène.

Nous avons montré dans deux mémoires antérieurs (2 et 3), dont l'un en collaboration avec M. Godchot, que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium et du bromure de phényl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène conduit aux cyclohexanols ortho-substitués correspondants. Nous avons montré dans chaque cas qu'on obtient un seul des isomères stéréochimiques prévus par la théorie; nous lui avons attribué la constitution d'un isomère cis, à cause de son mode de formation à partir de l'oxyde de cyclohexène dont la molécule est nettement orientée dans l'espace. Pour les ortho-méthylcyclohexanols, en particulier, nous avons pu montrer nettement la différence entre les deux isomères cis et trans; cette différence est moins marquée dans le cas des phénylcyclohexanols. Nous avons tenu à confirmer une fois de plus ces faits dans la série du cyclohexanol mono-substitué ; dans ce but nous avons soumis l'oxyde de cyclohexène à l'action du chlorure de cyclohexyl-magnésium : l'exposé de ces recherches fera l'objet du présent mémoire.

20 gr. de magnésium sont attaqués par 90 gr. de chlorure de

(1) H. E. FIERZ, *Opérations fondamentales de la Chimie des colorants*. 1921, p. 144.

(2) GODCHOT et BEDOS, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1451.

(3) BEDOS, *Bull. Soc. chim.*

cyclohexyle (1) dissons dans 300 cc. environ d'éther absolu. L'attaque est difficile au début; amorcée à l'aide d'une petite quantité d'iodure de méthyle, elle se poursuit ensuite assez régulièrement. Lorsque la dissolution du métal est terminée, on ajoute par petites portions une solution de 33 gr. d'oxyde de cyclohexène dans 200 cc. d'éther : la réaction est assez calme :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \ \diagdown CH \diagdown \\ \quad | \qquad | \quad \ O \\ H^2C \diagdown \ \diagup CH \diagup \\ CH^2 \end{array} + C^6H^{11}MgCl \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \ \diagdown CH \diagdown \quad \diagup MgCl \\ \quad | \qquad | \quad \ O \\ H^2C \diagdown \ \diagup CH \diagup \quad \diagdown C^6H^{11} \\ CH^2 \end{array}$$

Lorsque toute la solution d'oxyde de cyclohexène est ajoutée, on protège la combinaison magnésienne contre l'humidité atmosphérique, à l'aide d'une colonne à chlorure de calcium, et on laisse au repos pendant quelques heures. Le complexe magnésien se dépose souvent en grande partie à l'état cristallin, accompagné d'un précipité floconneux parfois assez abondant.

On distille ensuite l'éther au bain-marie; après évaporation, la masse devient visqueuse, mais, en général, ne fuse pas; pour être sûr d'effectuer la transposition moléculaire, il suffit de chauffer la masse pendant une heure au bain d'huile vers 200° : le produit pâteux se boursoufle modérément sans fuser :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \ \diagdown CH \diagdown \quad \diagup MgCl \\ \quad | \qquad | \quad \ O \\ H^2C \diagdown \ \diagup CH \diagup \quad \diagdown C^6H^{11} \\ CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \ \diagdown CH\text{-}O\text{-}MgCl \\ \quad | \qquad | \\ H^2C \diagdown \ \diagup CH\text{-}C^6H^{11} \\ CH^2 \end{array}$$

Lorsque le ballon est revenu à la température ambiante, on effectue la décomposition de l'organo-magnésien. L'action de l'eau est assez calme et assez régulière. Lorsque la décomposition est terminée, on dissout la magnésie avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le produit à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis au bicarbonate de soude, est séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à une série de distillations fractionnées dans le vide.

Une première distillation sous une pression de 12 mm. de mercure permet de séparer deux portions passant, l'une vers 84-85°, l'autre entre 100 et 160°.

La portion $Eb_{12} = 84\text{-}85°$, après une nouvelle rectification dans le vide ($Eb_{17} = 69\text{-}70°$) bout sous la pression atmosphérique vers 160-161° (corr.); cette portion se trouve être constituée par du cyclohexanol : celui-ci a pu être identifié par ses constantes et par

(1) Le chlorure de cyclohexyle peut s'obtenir très facilement par éthérification du cyclohexanol par la solution commerciale d'acide chlorhydrique, à 100°.

le point de fusion de sa phényl-uréthane. Le cyclohexanol semble provenir ici d'une oxydation du chlorure de cyclohexyl-magnésium :

$$C^6H^{11}\text{-}MgCl \xrightarrow{+O} C^6H^{11}\text{-}OMgCl \xrightarrow{+H^2O} C^6H^{11}\text{-}OH$$

d'ailleurs des faits de ce genre ont été déjà signalés par Bouveault (1).

La portion $Eb_{12} = 100\text{-}160°$, après une série de rectifications dans le vide fournit deux fractions, l'une $Eb_{13} = 100\text{-}120°$ constituée vraisemblablement par un mélange de dicyclohexyle et de carbure issu de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol par déshydratation, l'autre $Eb_{13} = 130\text{-}140°$ très riche en ortho-cyclohexylcyclohexanol ; cette dernière, redistillée fournit l'ortho-cyclohexylcyclohexanol cis $Eb_{13} = 134\text{-}136°$.

Deux opérations portant sur 33 gr. d'oxyde de cyclohexène fournissent 35 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanol au lieu des 130 gr. prévus par la théorie, soit un rendement de 27 0/0. rapporté à l'éther oxyde ; on obtient en plus 20 gr. environ de cyclohexanol.

II. Ortho-cyclohexylcyclohexanol cis.

```
            CH²
           /  \
    H²C         H-C-OH
     |           |
    H²C         H-C-C⁶H¹¹
           \  /
            CH²
```

L'ortho-cyclohexylcyclohexanol cis, obtenu par action du chlorure de cyclohexyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant vers 131-136° sous une pression de 13 mm. de mercure ; sa densité à 18° est $D_{18}^{18} = 0,971$ et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{18} = 1,4914$.

R. M. *Théorie pour $C^{12}H^{22}O$* : 54,65. *Trouvé :* 54,28.

Analyse. — Subst., 0gr,2000; H^2O, 0gr,2245; CO^2, 0gr,5825; H 0/0, 12,47; C 0/0, 79,42. — Théorie pour $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12,08; C 0/0, 79,12.

Nous avons essayé de préparer le phtalate acide de cet alcool, mais nous n'avons obtenu qu'un produit huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation; par contre, sa phényl-uréthane s'obtient sans difficulté.

Phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol cis. — 3gr,6 d'ortho-cyclohexylcyclohexanol et 2gr,4 d'isocyanate de phényle sont chauffés pendant une heure environ au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on précipite le produit de la réaction par la ligroïne et on laisse au repos pendant quelques heures. Lorsque la précipitation est terminée, on décante la ligroïne et on lave les

(1) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 1051.

cristaux avec ce solvant jusqu'à élimination de l'excès d'isocyanate de phényle.

Après cristallisation dans l'alcool, la phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol cis se présente sous la forme de beaux prismes fusibles très nettement à 122°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},223$; V, $9^{cc},4$ à 22°; Ho — f, $743^{mm},5$; N 0/0, 4,77.— Théorie pour $C^{19}H^{27}O^{2}N$: N 0/0, 4,65.

Nous verrons par la suite que cet alcool est différent de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol obtenu par d'autres voies.

III. Oxydation chromique de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol cis. Ortho-cyclohexylcyclohexanone.

```
          CH²
   H²C /    \ C=O
   H²C \    / CH-C⁶H¹¹
          CH²
```

Etant en possession d'un ortho-cyclohexylcyclohexanol, nous avons tenu à préparer l'ortho-cyclohexylcyclohexanone correspondante afin de l'identifier avec la cétone décrite sous ce nom par Wallach (1). Dans ce but, nous avons soumis cet alcool à l'oxydation chromique.

10 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanol, obtenu par action du chlorure de cyclohexyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène, sont dissous dans 50 cc. environ d'acide acétique cristallisable; on ajoute par petites portions une solution de 4 gr. d'anhydride chromique dans 100 cc. environ d'acide acétique; l'oxydation s'effectue très lentement à froid, et on a intérêt à l'accélérer en chauffant de temps en temps le mélange au bain-marie. On maintient ensuite environ une demi-heure à 100°, et on ajoute alors un grand volume d'eau; la cétone se rassemble à la surface et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée d'abord abondamment à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité, est séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à la distillation fractionnée.

Deux distillations dans le vide permettent d'obtenir 7 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanone; celle-ci se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant vers 128-130° sous une pression de 12 mm. de mercure; sa densité à 21° est égale à $D_{4}^{21} = 0,969$ et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_{D}^{21} = 1,48404$.

R. M. *Théorie pour* $C^{12}H^{20}O$: 53,32. *Trouvé* : 53,14.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2120$; $H^{2}O$, $0^{gr},2152$; CO^{2}, $0^{gr},6205$; H 0/0, 11,27; C 0/0, 79,81. — Théorie pour $C^{12}H^{20}O$: H 0/0, 11,11; C 0/0, 80,00.

(1) Wallach, *Ann. Chem.*, 1911, t. **381**, p. 85-113.

Cette cétone, traitée par un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydro-alcoolique, ne nous a fourni qu'un produit huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation; par contre, cette semicarbazone s'obtient sans difficulté à l'état cristallin à partir de la semicarbazide libre préparée d'après les indications de MM. Bouveault et Locquin (1).

Semicarbazone de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone. — $1^{gr},5$ de semicarbazide libre est dissous dans le minimum d'eau; on acidule la solution avec le minimum d'acide acétique étendu, et on ajoute $3^{gr},3$ d'ortho-cyclohexylcyclohexanone : la masse s'échauffe légèrement. On ajoute de l'alcool méthylique en quantité juste nécessaire pour rendre miscibles les divers produits et avoir une solution limpide. Après un jour de repos en flacon bouché, presque toute la semicarbazone est déposée : on l'essore à la trompe et on la lave avec une petite quantité d'alcool méthylique. L'évaporation des solutions hydro-alcooliques fournit une nouvelle venue de cristaux.

Après une série de cristallisations dans l'alcool absolu, la semicarbazone de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone se présente sous la forme de petits prismes fusibles vers 180-181°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0970$; V, $15^{cc},3$ à 23°; Ho — f = 739,3; N 0/0, 17,70. — Théorie pour $C^{13}H^{23}ON^{3}$: N 0/0, 17,72.

Comme nous le verrons plus loin, le point de fusion de la semicarbazone de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone décrite ci-dessus n'est pas le même que celui donné par Wallach pour la semicarbazone de la cétone décrite par lui sous ce nom; mentionnons cependant dès maintenant que nous avons pu confirmer nos résultats en préparant l'ortho-cyclohexylcyclohexanone par une voie analogue à celle qu'avait suivie ce chimiste : l'exposé de ces recherches sera l'objet des pages qui vont suivre.

IV. Ortho-cyclohexylcyclohexanol d'origines diverses.

Wallach (2), Mannich (3), Godchot et Taboury (4) ont montré que la cyclohexanone et ses homologues ont une aptitude marquée à se condenser sous l'influence d'agents assez divers pour donner naissance à des molécules doubles, triples... La condensation de ces cétones a été le point de départ de l'obtention d'une série de cétones bicycliques.

CH^2 — H^2C $C{:}O$ — H^2C C [H^2 O] C CH^2 — CH^2 ; CH^2 — H^2C CH^2 — CH^2 CH^2 — CH^2 → CH^2 — H^2C $C{:}O$ — H^2C $C{=}C$ CH^2 — CH^2 ; CH^2 — H^2C CH^2 — CH^2 — CH^2

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.* 1905, t. **33**, p. 162.
(2) Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2965.
(3) Mannich, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 153.
(4) Godchot et Taboury, *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 62 et 1168.

Dans un premier mémoire (1896), Wallach (2), ayant traité l'α-cyclohexylidènecyclohexanone par l'alcool absolu et le sodium, avait cru obtenir l'ortho-cyclohexylcyclohexanol; il avait décrit celui-ci comme étant un liquide Eb. = 272-273°, phényl-uréthane F. 118-119°.

En 1911, ce chimiste (1) ayant repris ce premier travail reconnut que l'action réductrice de l'alcool absolu et du sodium se porte uniquement sur la fonction cétone, la liaison éthylénique résistant dans ces conditions à l'hydrogénation.

L'hydrogénation catalytique en présence de palladium de l'α-cyclohexénylcyclohexanol obtenu par lui à l'état cristallisé (Eb. = 272-273°; F. 34-35°; phényl-uréthane F. 118-119°) lui fournit un ortho-cyclohexylcyclohexanol Eb. = 261°; F. 42°; phényluréthane F. 117°; ce dernier, par oxydation chromique, lui donna l'ortho-cyclohexylcyclohexanone Eb_{12} = 137°, semicarbazone F. 203°.

Récemment, J. v. Braun, H. Gruber et G. Kirschbaum (2), en hydrogénant l'ortho-phénylphénol, sous pression, en présence de nickel, obtinrent des résultats analogues et identifièrent leurs produits avec ceux de Wallach.

Signalons aussi que M. Guerbet (3) a obtenu un ortho-cyclohexylcyclohexanol par condensation du cyclohexanol vers 230°, en tube scellé, en présence de potasse.

Etant en désaccord avec les chimistes allemands sur le point d'ébuilition de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone et sur le point de fusion de sa semicarbazone (Eb_{12} = 128-130°, semicarbazone F. 181-182°; Wallach : Eb_{12} = 137°, semicarbazone F. 203°), nous avons dû reprendre ces recherches en vue d'identifier notre cyclohexanone; d'ailleurs, nous avons utilisé une technique légèrement différente.

Réduction de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone α-Cyclohexénylcyclohexanol.

```
          CH²
   H²C ╱     ╲ CH-OH       CH² — CH²
      |       |           ╱         ╲
   H²C ╲     ╱ C ═══════ C           CH²
          CH²             ╲         ╱
                           CH² — CH²
```

L'α-cyclohexylidènecyclohexanone mise en œuvre dans ces recherches a été obtenue par condensation de la cyclohexanone à l'aide de la potasse, en chauffant le produit 8 à 10 heures à l'ébullition.

30 gr. d'α-cyclohexylidènecyclohexanone dissous dans l'alcool absolu sont traités par 15 gr. de sodium ajoutés par petites portions; lorsque tout le métal est dissous, on ajoute un grand volume d'eau : le produit se rassemble à la surface, et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée abondamment à l'eau pour la débarrasser

(1) Wallach, *Ann. Chem.*, 1911, t. 381, p. 85-113.
(2) Braun, Gruber et Kirschbaum, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 3664-3674.
(3) Guerbet, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 1156.

de l'alcool, est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie et distillation du produit dans le vide, on obtient 22 gr. d'une huile bouillant vers 138-139° sous une pression de 13 mm. de mercure.

Comme l'a indiqué Wallach, et comme nous le confirmerons plus loin, l'action de l'hydrogène naissant ne se porte que sur la fonction cétone; la liaison éthyléuique résiste à cet agent d'hydrogénation : le produit obtenu est constitué par l'α-cyclohexénylcyclohexanol.

Refroidi à — 23° à l'aide de chlorure de méthyle, ce composé se prend en masse ; les cristaux, essorés sur plaque poreuse, fondent alors vers 29-30°; après cristallisation dans la ligroïne et essorage sur plaque poreuse dans le vide, l'α-cyclohexéuylcyclohexanol se présente sous la forme de beaux cristaux fusibles vers 34-35°.

Analyse. — Subst., 0gr,2350; H^2O, 0gr,2390; CO^2, 0gr,6885; H 0/0, 11,28; C 0/0, 79,89. — Théorie pour $C^{12}H^{20}O$: H 0/0, 11,11; C 0/0, 80,00.

Phényl-uréthane de l'α-cyclohexénylcyclohexanol. — 3gr,6 d'α-cyclohexénylcyclohexanol et 2gr,4 d'isocyanate de phényle sont chauffés au bain-marie bouillant pendant une heure; on précipite ensuite la phényl-uréthane par la ligroïne et on élimine l'excès d'isocyanate par lavages avec le même solvant.

Après cristallisation dans l'alcool, la phényl-uréthane de l'α-cyclohexénylcyclohexanol se présente sous la forme de petits cristaux fusibles très nettement à 117°; elle est identique à la phényl-uréthane décrite par Wallach (F. 118-119°).

Analyses. — 1. Subst., 0gr,2050; V. 9cc,6 à 20°; Ho — f, 743 mm. — 2. Subst., 0gr,3030; V, 14cc,6 à 22°; Ho — f, 743 mm.; N 0/0, 5,33 et 5,36. — Théorie pour $C^{19}H^{25}O^2N$: N 0/0, 4,68.

Hydrogénation catalytique de l'α-cyclohexénylcyclohexanol par le platine. Ortho-cyclohexylcyclohexanols.

Etant en possession de l'α-cyclohexénylcyclohexanol facile à obtenir, nous avons tenu à l'hydrogéner pour obtenir l'ortho-cyclohexylcyclohexanol correspondant, en vue de le comparer à celui que nous avons obtenu à partir de l'oxyde de cyclohexène. Dans ce but, nous avons soumis l'α-cyclohexénylcyclohexanol à l'hydrogénation catalytique par le platine, par la méthode mise au point par M. Vavon (1).

10 gr. d'α-cyclohexénylcyclohexanol dissous dans 40 gr. d'éther absolu sont agités dans une atmosphère d'hydrogène pur, en présence de 7 à 8 gr. de platine actif préparé d'après les indications de M. Vavon; l'hydrogène à absorber est contenu dans un gazomètre gradué, de manière à pouvoir lire son volume à chaque instant.

L'absorption, peu rapide dès le début de l'agitation (100 cc. d'hydrogène pendant la première heure), devient bientôt très lente : après 20 heures d'agitation on a fixé environ 500 cc. d'hydrogène au lieu des 1200 prévus par la théorie.

(1) Vavon, *Thèse de doctorat,* Paris, 1913.

Le platine fatigué dans cette opération et régénéré d'après les indications de M. Vavon n'a montré qu'une activité quasiment nulle : nous avons attribué cet insuccès aux difficultés de lavage du platine, dues à la consistance très visqueuse du produit. Par suite, après chaque opération, nous avons dû préparer à nouveau le platine actif.

Une deuxième hydrogénation en présence de platine neuf permet de fixer encore 200 cc. environ d'hydrogène en 20 heures; une troisième permet d'en fixer encore 100 cc. dans les mêmes conditions.

Donc, après trois agitations de 20 heures environ, chaque fois en présence de platine actif neuf, nous avons pu fixer sur 10 gr. d'α-cyclohexénylcyclohexanol environ 800 cc. d'hydrogène au lieu de 1200 cc., soit les deux tiers de la quantité théorique.

Après évaporation de l'éther au bain-marie et distillation fractionnée du produit dans le vide, on obtient environ 5 gr. d'alcool bouillant vers 140-144° sous une pression de 16 mm. de mercure; comme nous allons le montrer, ce produit est constitué probablement par un mélange des deux ortho-cyclohexylcyclohexanols stéréoisomères prévus par la théorie.

Analyse. — Subst., 0gr,2110; H^2O, 0gr,2345; CO^2, 0gr,6130; H 0/0, 12,34; C 0/0, 79,22. — Théorie pour $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12,08; C 0/0, 79,12.

Phényl-uréthane. — 3gr,6 d'alcool et 2gr,4 d'isocyanate de phényle sont chauffés pendant une heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on précipite le produit de la réaction par la ligroïne légère et on laisse au repos pendant quelques heures. Lorsque la précipitation est terminée, on décante la ligroïne et on lave les cristaux avec ce solvant jusqu'à élimination de l'excès d'isocyanate. L'évaporation de la solution ligroïnique fournit une nouvelle quantité de phényl-uréthane.

Après une série de cristallisations dans l'alcool absolu, menées très lentement, on arrive à séparer de la phényl-uréthane brute une forte proportion de cristaux dont le point de fusion varie progressivement suivant le stade de prélèvement entre 108° et 112°: cette portion, après une autre série de purification, fournit une fraction de cristaux fusibles en majeure partie vers 111-112°, répondant d'après l'analyse à la formule de la phényl-uréthane d'un ortho-cyclohexylcyclohexanol.

Analyse. — Subst., 0gr,2180; V, 9cc,3 à 20°; Ho — *f* = 743 mm.; N 0/0, 4.86. — Théorie pour $C^{19}H^{27}O^2N$: N 0/0, 4.65.

Dans les résidus de purification de la phényl-uréthane F. 111-112° (têtes et queues de cristallisation), nous avons pu séparer nettement une assez faible proportion de cristaux fusibles à 122°, identiques en tous points à la phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol obtenu à partir de l'oxyde de cyclohexène, et décrite précédemment.

Nous avons pu séparer aussi une très petite quantité de cristaux fusibles vers 116-117°. On pourrait peut-être considérer ces cristaux comme étant la phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol de Wallach (F. 117°). Cependant, nous trouvons plus vraisemblable

de les considérer comme étant la phényl-uréthane de l'α-cyclohexénylcyclohexanol (F. 117°) : en effet, l'hydrogénation de cet alcool étant toujours incomplète, il n'est pas étonnant de retrouver à l'état de phényl-uréthane cette impureté difficile à éliminer par distillation.

Il semble donc que l'hydrogénation catalytique par le platine de l'α-cyclohexénylcyclohexanol en solution éthérée conduit à un mélange de deux cyclohexylcyclohexanols stéréoisomères que l'on peut séparer très imparfaitement sous forme de phényl-uréthanes (F. 111-112° et F. 122°) et non pas à un seul de ces alcools (phényl-uréthane F. 117°), comme l'avait signalé Wallach dans l'hydrogénation catalytique de l'alcool non saturé par le palladium. D'après les résultats que nous exposerons plus loin, la phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol *trans* est fusible à 114° : par suite, les cristaux F. 111-112° peuvent être considérés comme étant la phényl-uréthane *trans* souillée d'une petite quantité de la phényl-uréthane *cis*, peut-être sous forme de cristaux mixtes (ou combinaison).

Oxydation du mélange d'ortho-cyclohexylcyclohexanols. Ortho-cyclohexylcyclohexanone.

La constitution chimique du mélange d'alcools obtenu par hydrogénation de l'α-cyclohexénylcyclohexanol est nettement établie. En effet, la formule de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone et par suite celle de l'α-cyclohexénylcyclohexanol sont nettement établies par leur mode de formation; d'autre part, le dispositif expérimental utilisé pour l'hydrogénation, et décrit plus haut, permet de suivre l'absorption de l'hydrogène et par le lait même la saturation de la liaison éthylénique.

Etant en désaccord avec Wallach sur le point d'ébullition de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone et sur le point de fusion de sa semicarbazone, nous avons tenu à préparer cette cétone à partir du mélange d'alcools stéréoisomères mentionné ci-dessus, dont la constitution est nettement fixée; dans ce but, nous avons soumis ce produit à l'oxydation chromique en solution acétique.

5 gr. de ce mélange d'ortho-cyclohexylcyclohexanols, issu de l'α-cyclohexénylcyclohexanol par hydrogénation catalytique, sont dissous dans 30 cc. environ d'acide acétique cristallisable; on ajoute par petites portions une solution de 2 gr. d'anhydride chromique dans 50 cc. environ d'acide acétique : on accélère l'oxydation en chauffant de temps en temps le mélange au B.-M. On maintient ensuite environ une 1/2 heure à 100°, et on ajoute alors un grand volume d'eau ; la cétone se rassemble à la surface et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée d'abord abondamment à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité, est séchée ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au B.-M., on soumet le produit à la distillation fractionnée.

Deux distillations dans le vide permettent d'obtenir 3 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanone; celle-ci se présente sous la forme d'un

liquide incolore bouillant vers 128-130° sous une pression de 12 mm. de mercure.

Cette cétone, traitée par la quantité calculée de semicarbazide libre neutralisée par l'acide acétique, en solution dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau, fournit une semicarbazone cristallisée; celle-ci, après purification par cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu est fusible nettement vers 181-182°.

Il semble donc que l'ortho-cyclohexylcyclohexanone obtenue par la voie indiquée ci-dessus et ne laissant aucun doute sur sa constitution est absolument identique par son point d'ébullition (Eb_{12} = 128-130°) et par le point de fusion de sa semicarbazone (F. 181-182°) à la cétone décrite par nous sous ce nom au début de ce mémoire et obtenue en oxydant l'ortho-cyclohexylcyclohexanol issu de l'oxyde de cyclohexène par action du chlorure de cyclohexylmagnésium; ce fait confirme bien les formules de constitution que nous avions alors attribuées à ces composés.

Hydrogénation de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone.
Ortho-cyclohexylcyclohexanone.

Si on cherche à obtenir l'ortho-cyclohexylcyclohexanol à partir de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone, on peut prendre deux voies : on peut réduire d'abord la fonction cétone et hydrogéner ensuite par catalyse l'α-cyclohexénylcyclohexanol obtenu (I), ou bien hydrogéner d'abord la liaison éthylénique et réduire ensuite l'ortho-cyclohexylcyclohexanone engendré (II).

(I)

```
      CH²             CH²                   CH²                CH²
H²C/    \C O    H²C/    \CH²      ->   H²C/    \CH-OH    H²C/    \CH²
H²C\    /C=========C\    /CH²          H²C\    /C===========C\    /CH²
      CH²             CH²                   CH²                CH²

              CH²                CH²
         H²C/    \CH-OH     H²C/    \CH²
   ->    H²C\    /CH----------HC\    /CH²
              CH²                CH²
```

(II)

```
      CH²             CH²                   CH²                CH²
H²C/    \C=O    H²C/    \CH²      ->   H²C/    \C=O      H²C/    \CH²
H²C\    /C=========C\    /CH²          H²C\    /CH----------HC\    /CH²
      CH²             CH²                   CH²                CH²

              CH²                CH²
         H²C/    \CH-OH     H²C/    \CH²
   ->    H²C\    /CH----------HC\    /CH²
              CH²                CH²
```

Nous avons vu que le premier de ces processus donne naissance à un mélange des deux ortho-cyclohexylcyclohexanols stéréoisomères; il était intéressant de savoir s'il en serait de même en suivant la deuxième voie. Dans ce but, nous avons soumis l'α-cyclohexylidènecyclohexanone à l'hydrogénation catalytique en présence de platine, par la méthode mise au point par M. Vavon.

10 gr. d'α-cyclohexylidènecyclohexanone dissous dans 40 gr. d'éther absolu sont agités dans une atmosphère d'hydrogène pur, en présence de 7 à 8 gr. de platine actif. Comme dans le cas de l'hydrogénation de l'α-cyclohexénylcyclohexanol, l'absorption de l'hydrogène est très lente et toujours incomplète : trois agitations de 20 h. environ, chaque fois en présence de platine actif neuf, sont nécessaires pour fixer environ les deux tiers de la quantité théorique d'hydrogène.

Après évaporation de l'éther au B.-M. et distillation fractionnée du produit dans le vide, on obtient environ 5 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanone bouillant vers 128-130° sous une pression de 12 mm. de mercure.

Comme précédemment, nous avons préparé la semicarbazone de cette cétone à partir de la semicarbazide libre; après purification, elle est fusible vers 181-182°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},108$; V, $16^{cc},8$ à 18°; Ho — f = 742 mm.; N 0/0, 17.82. — Théorie pour $C^{13}H^{23}ON^{3}$: N 0/0, 17.72.

Le fait d'avoir retrouvé par une autre voie le même point d'ébullition (Eb_{12} = 128-130°) de cette cétone et le même point de fusion de sa semicarbazone (F. 181-182°) est une confirmation de plus des formules de constitution attribuées à l'ortho-cyclohexylcyclohexanol et à l'ortho-cyclohexylcyclohexanone préparés à partir de l'oxyde de cyclohexène.

Il est à remarquer que, dans ce cas, l'action de l'hydrogène en présence de platine se porte uniquement sur la liaison éthylénique, et que la fonction cétone résiste à la réduction.

Nous allons voir maintenant à quel alcool ou à quel mélange d'alcools donne naissance la réduction de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone par l'alcool absolu et le sodium.

Réduction de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone.
Ortho-cyclohexylcyclohexanols.

6 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanone, obtenue par hydrogénation catalytique de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone, sont dissous dans l'alcool absolu et traités par 3 gr. de sodium ajoutés par petites portions: lorsque le métal est dissous, on ajoute un grand volume d'eau : le produit se rassemble à la surface et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée abondamment à l'eau pour la débarrasser de l'alcool est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de l'éther au B.-M. et distillation du produit dans le vide, on obtient 4 gr. environ d'alcool bouillant vers 140-144° sous une pression de 16 mm. de mercure.

Phényl-uréthane. — $3^{gr},6$ d'ortho-cyclohexylcyclohexanol et $2^{gr},4$ d'isocyanate de phényle sont chauffés 1 heure environ au B.-M. bouillant. Après refroidissement, on précipite le produit de la réaction par la ligroïne légère et on laisse au repos pendant quelques heures. Lorsque la précipitation est terminée, on décante la ligroïne et on lave les cristaux avec ce solvant jusqu'à élimination de l'excès d'isocyanate. L'évaporation de la solution ligroïnique fournit une nouvelle quantité de cristaux.

Après une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu, menées très lentement, on arrive à séparer deux fractions principales de cristaux : F. 108-112° et F. 122-126°.

La portion la moins soluble F. 122-126°, d'ailleurs la moins importante, paraît être constituée en grande proportion par de petits prismes fusibles vers 123°, et qu'on arrive à séparer en petite quantité par des cristallisations répétées et des séparations à la pince; ceux-ci ont un point de fusion très voisin de celui de la phényl-uréthane (F. 122°) de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol *cis* obtenu par action du chlorure de cyclohexyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène, et sont probablement constitués par cette dernière souillée d'une petite quantité de la phényl-uréthane *trans*, peut-être sous forme de cristaux mixtes (ou combinaison).

Analyse. — Subst., $0^{gr},2880$; V, $12^{cc},2$ à 20°; Ho — f, 742 mm.; N 0/0, 4.82. — Théorie pour $C^{19}H^{27}O^2N$: N 0/0, 4.65.

La portion la plus soluble F. 108-112°, de beaucoup la plus importante, semble être constituée en majeure partie par de petites aiguilles fusibles vers 108-109°, et qu'on arrive à séparer en assez grande quantité par des cristallisations répétées : ces cristaux peuvent être comparés aux cristaux F. 111-112° obtenus par action de l'isocyanate de phényle sur le mélange d'ortho-cyclohexylcyclohexanols issu de l'hydrogénation catalytique de l'α-cyclohexénylcyclohexanol, et sont problablement constitués comme les précédents par des cristaux mixtes (ou combinaison) des deux phényl-uréthanes *cis* et *trans*.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2490$; V, $10^{cc},4$ à 21°; Ho — f = 744 mm.; N 0/0, 4.75. — Théorie pour $C^{19}H^{27}O^2N$: N 0/0, 4.65.

En résumé, si on cherche à préparer l'ortho-cyclohexylcyclohexanol à partir de l'α-cyclohexylidènecyclohexanone, on obtient toujours des mélanges des deux alcools stéréoisomères, soit en réduisant d'abord la fonction cétone et hydrogénant ensuite par catalyse l'α-cyclohexénylcyclohexanol, soit en hydrogénant d'abord la liaison éthylénique et réduisant ensuite l'ortho-cyclohexylcyclohexanone engendrée.

D'autre part, nous avons vu que la séparation des deux phényl-uréthanes correspondant à ces deux stéréoisomères n'a pu nous conduire qu'à un résultat médiocre, ces dernières semblant fournir une série de cristaux mixtes (ou combinaisons) plus ou moins bien définis, difficiles à scinder en leurs constituants.

Cependant, par une autre voie, et grâce à la méthode de couden-

sation signalée par M. Guerbet, il nous a été possible de reproduire, comme lui-même, un des stéréoisomères, l'isomère *trans*, sous un état de pureté satisfaisant.

V. — Ortho-cyclohexylcyclohexanol trans.

```
        CH2
      /    \
  H2C       C-H    OH-
   |        |
  H2C       C-C6H11   H-
      \    /
        CH2
```

En 1912, M. Guerbet (1) a montré que sous l'influence de la potasse, combinée à celle de la chaleur, le cyclohexanol se condense partiellement pour donner naissance à l'ortho-cyclohexylcyclohexanol :

```
      CH2                        CH2
H2C /    \ CH-OH           H2C /    \ CH2
H2C \    / CH- -H     OH- -HC  \    / CH2
      CH2                        CH2

         CH2                 CH2
   H2C /    \ CH-OH    H2C /    \ CH2
->  H2C \    / CH ------- HC \    / CH2
         CH2                 CH2
```

Le traitement de 250 gr. de cyclohexanol, en tubes scellés de 10 gr. d'alcool et 10 gr. de potasse fondue chauffés à 230° durant 16 h., avait fourni à ce chimiste entre autres produits de la réaction, 14 gr. d'ortho cyclohexylcyclohexanol, $Eb_{55} = 178\text{-}180°$, $D_0^0 = 0,9950$, éther acétique : $Eb_{52} = 188\text{-}190°$.

M. Guerbet n'a décrit aucun dérivé cristallisé de cet alcool ; nous avons, par suite, été amené à reproduire l'ortho-cyclohexylcyclohexanol déjà obtenu par lui, afin de rechercher, à l'aide de sa phényl-uréthane, s'il correspondait soit à un isomère *cis*, soit à un isomère *trans*, soit à un mélange des deux.

Nous avons trouvé plus commode de modifier légèrement la technique employée par ce chimiste : 500 gr. de cyclohexanol sont chauffés à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, en présence de 200 gr. de potasse, pendant 10 h. Le produit est ensuite versé dans un grand excès d'eau, lavé abondamment à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur du sulfate de soude anhydre et soumis à la distillation dans le vide.

Trois opérations sur 500 gr. de cyclohexanol nous ont fourni 45 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanol bouillant vers 136-138° sous

(1) Guerbet, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1156.

une pression de 13 mm. de mercure; la quantité des produits plus condensés est excessivement faible, et on récupère 1100 gr. environ d'alcool ayant résisté à l'action de la potasse.

Comme nous le verrons plus loin, cet ortho-cyclohexylcyclohexanol est constitué par un seul des deux isomères stéréochimiques théoriquement possibles, différent de celui que nous avons obtenu en traitant l'oxyde de cyclohexène par le chlorure de cyclohexylmagnésium ; par suite, nous lui avons attribué la constitution de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol *trans*.

L'ortho-cyclohexylcyclohexanol *trans* est liquide au-dessus de + 10°; refroidi pendant plusieurs heures à — 15° dans un mélange de glace et de sel, il se prend complètement en une masse nettement cristalline, mais si on le laisse réchauffer, il fond lentement entre 0° et + 10°; son point d'ébullition est $Eb_{13} = 136\text{-}138°$; sa densité à 18° est $D^{18}_{18} = 0,9956$ (Guerbet : $D^{0}_{0} = 0,9950$) et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n^{18}_{D} = 1,509$.

R. M. *Théorie pour* $C^{12}H^{22}O$: 54,655. — *Trouvé* : 54,58.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2105$; H^2O, 0,2265; CO^2, 0,6100; H 0/0, 11.95; C 0/0, 79.02. — Théorie pour $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12.08; C 0/0, 79.12.

Dans le but de différencier cet alcool de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol *cis*, issu de l'oxyde de cyclohexène, nous en avons fait la phényl-uréthane.

Phényl-uréthane de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol trans. — Un mélange de 5 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanol et de $3^{gr},3$ d'isocyanate de phényle est chauffé pendant 1 heure environ au B.-M. bouillant. Après refroidissement, on traite le produit par la ligroïne ; après un jour de repos, une très petite partie seulement de la phényl-uréthane est déposée : l'évaporation du solvant permet d'obtenir le produit.

La phényl-uréthane brute est purifiée par cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu ; celle-ci se dépose en fines aiguilles qui, essorées et recristallisées sont fusibles très nettement à 114°; deux cristallisations de plus ne nous ont pas permis de remonter le point de fusion de ce produit au-dessus de cette température (Wallach indiquait F. 117° pour le point de fusion de la phényl-uréthane de l'alcool décrit par lui sous le nom d'ortho-cyclohexylcyclohexanol).

Analyse. — Subst , 0,3005 ; V, $12^{cc},6$ à 18°; $H_0 - f = 744$ mm.; N 0/0, 4.81. — Théorie pour $C^{19}H^{27}O^2N$: N 0/0, 4.65.

Nous avons recherché si les eaux-mères de la phényl-uréthane F. 114° ne fourniraient pas de petites quantités de phényl-uréthane fusible à 122° : nous avons trouvé uniquement de très faibles quantités de cristaux fusibles vers 112-113° constitués par de la phényl-uréthane F. 114° souillée d'impuretés.

Il en résulte donc que l'ortho-cyclohexylcyclohexanol obtenu par condensation du cyclohexanol en présence de potasse est constitué nettement par un seul des deux isomères stéréochimiques prévus

par la théorie (phényl-uréthane F. 114°); nous lui avons attribué la constitution d'un isomère *trans*, par opposition à l'alcool issu de l'oxyde de cyclohexène et appelé pour cette raison ortho-cyclohexylcyclohexanol *cis*.

Oxydation de l'ortho-cyclohexylcyclohexanol trans. — En raison du désaccord avec Wallach sur le point d'ébullition $Eb_{12} = 128$-130° de l'ortho-cyclohexylcyclohexanone (Wallach. $Eb_{12} = 137°$) et sur le point de fusion de sa semicarbazone F. 181-182° (Wallach : F. 203°), nous avons tenu à vérifier une fois de plus nos résultats en oxydant l'ortho-cyclohexylcyclohexanol obtenu par condensation du cyclohexanol.

L'oxydatiou chromique de 20 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanol *trans* nous a fourni 15 gr. d'ortho-cyclohexylcyclohexanone bouillant très nettement vers 128-130° sous une pression de 12 mm. de mercure, comme nous l'avions déjà observé pour cette cétone obtenue par les diverses voies indiquées au cours de ce mémoire.

Cette cétone, traitée par la quantité calculée de semicarbazide neutralisée par l'acide acétique, en solution dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique, nous a fourni une semicarbazone qui, après purification par cristallisation dans l'alcool absolu, est fusible vers 181-182° ; elle est identique à la semicarbazone déjà signalée plusieurs fois.

CONCLUSIONS

En résumé, des recherches que nous venons d'exposer, il résulte les faits suivants :

1° L'action du chlorure de cyclohexyl-magnésium sur l'oxyde de cyclohexène fournit un seul des ortho-cyclohexylcyclohexanols stéréoisomères prévus par la théorie: celui-ci bout vers 134-136° sous une pression de 13 mm. de mercure. et sa phényl-uréthane est fusible à 122° : nous lui avons attribué la constitution d'un isomère *cis* à cause de sou mode d'obtention;

2° La condensation du cyclohexanol en présence de potasse conduit uniquement à l'isomère *trans* : $Eb_{13} = 136$-138°, phényl-uréthane F. 114°;

3° Les modes d'obtention du cyclohexylcyclohexanol comprenant une hydrogénation fournissent des mélanges des deux isomères;

4° L'action de l'hydrogène naissant (C^2H^5-OH + Na) sur l'α-cyclohexylidènecyclohexanone se porte uniquement sur la fonction cétone; l'hydrogénation catalytique en présence de platine atteint uniquement la liaison éthylénique ;

5° L'ortho-cyclohexylcyclohexanone obtenue par les divers processus indiqués au cours de ce mémoire bout vers 128-130° sous une pression de 12 mm. de mercure, et sa semicarbazone est fusible vers 181-182°; cette cétone semble être nettement différente de celle décrite sous le même nom par Wallach ($Eb_{12} = 137°$, semicarbazone F. 203°).

(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 53. — Contribution à l'étude des sels cristallisés de l'acide abiétique. I. Sur la préparation d'un abiétate de soude cristallisé et son utilisation pour le dosage de l'acide abiétique dans les résines; par **MM. G. DUPONT, L. DESALBRES** et **A. BERNETTE.**

(3.2.1926.)

Jusqu'à ce jour, il n'a été signalé qu'un petit nombre de sels cristallisés de l'acide abiétique, et le seul moyen que l'on ait d'isoler et de doser ce constituant dans les résines consiste à faire cristalliser ces dernières dans l'alcool étendu, après éventuellement l'action isomérisaute des acides.

L'un de nous a signalé, dans une conférence faite devant la Société Chimique de France (7 mai 1923), la possibilité d'obtenir un abiétate de soude cristallisé. C'est sur ce corps que nous désirons apporter aujourd'hui quelques précisions.

I. *Préparation à partir de l'acide abiétique.* — L'acide abiétique traité, en solution alcoolique ou aqueuse, par une solution de soude jusqu'à neutralité vis-à-vis de la phtaléine du phénol, donne, ou le sait. une solution incristallisable d'abiétate de soude, solution qui devient gélatineuse pour une concentration suffisante. Mais si, à une solution alcoolique d'acide abiétique, on n'ajoute que 1/4 de la quantité de soude nécessaire pour la neutralisation on a, par repos, prise en masse de la solution, si elle est suffisamment concentrée, ou simplement formation de touffes cristallines formées de fines aiguilles blanches, pour les solutions étendues. Par essorage on peut séparer le précipité blanc ainsi obtenu de l'alcool-mère.

Ce sel fond à 170-175°, son pouvoir rotatoire pour la raie jaune du mercure est $[\alpha]_J = -80°$ (concentration 2,5 0/0). Il est très peu soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, soluble dans l'alcool bouillant, il cristallise par refroidissement en fines aiguilles.

L'analyse assigne bien à ce corps la formule d'un sel acide dans lequel 3 molécules d'acide abiétique sont combinées à 1 molécule d'abiétate neutre de soude :

$$3C^{20}H^{30}O^2, \quad C^{20}H^{29}O^2Na$$

et cette molécule de soude n'est déplacée que par un assez fort fort excès d'acide acétique.

Dosage alcalimétrique. — 1gr,510 de corps dissous dans 30 cc. d'alcool nécessitent 7,30 de NaOH.N/2 pour la neutralisation vis-à-vis de la phtaléine du phénol, soit 0 M,00365.

Poids moléculaire calculé : $M = \dfrac{1,51 \cdot x}{0,00365} = 414\,x.$

x étant la basicité de l'acide. Pour $x = 3$, on a : M = 1242 (calculé 1230).

Dosage de sodium. — 1 gr. de sel calciné dans une capsule a laissé un résidu de CO^3Na^2 pesant 0gr,0428.

Calculé pour : $3C^{20}H^{30}O^2, C^{20}H^{29}O^2Na$: $\dfrac{53}{1230} = 0^{gr},0430.$

II. *Les autres acides résiniques donnent-ils des précipités analogues?* — Nous avons vérifié que les acides térébenthéniques primaires présents dans les gommes de conifères (acides lévo et dextropimariques, acides sapiniques, acide alépique) ne donnent pas dans les conditions indiquées ci-dessus de sel acide de soude insoluble dans l'alcool.

Cependant les stades intermédiaires qui, nous l'avons montré (*loc. cit.*) se forment quand on passe des acides térébenthéniques à l'acide abiétique par isomérisation à l'aide des acides forts ou par la chaleur, précipitent partiellement dans les conditions ci-dessus, avec l'acide abiétique quand ils lui sont mélangés.

C'est ainsi que l'acide alepabiétique mélangé d'acide abiétique ($[\alpha]_J$ — 66°,8) donne un abiétate acide précipité ayant un point de fusion de 164-170°, et un pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$ — 61°,8. Une autre fraction riche en acide alepabiétique nous a donné des cristaux d'abiétate fondant à 165-173° $[\alpha]_J$ = — 70° desquels, par l'action de l'acide acétique, nous avons pu régénérer de beaux cristaux mixtes (d'acides alepabiétique et abiétique) fondant à 158°, $[\alpha]_J$ = — 81°.

Nous avons montré que l'acide abiétique et ces stades intermédiaires sont isomorphes. Il en est sans doute de même des sels acides et l'on obtient par suite des cristaux mixtes de ceux-ci. Les formes intermédiaires pures ne donnent pas de précipitation sensible de sel acide.

Cette formation de sel acide cristallisé peu soluble dans les solvants et par suite aisément isolable paraît donc caractéristique de l'acide abiétique vrai. Elle peut entraîner dans sa cristallisation, plus ou moins complètement, les formes isomorphes classées couramment dans « l'espèce abiétique », mais elle permet de séparer ces acides abiétiques des autres acides résiniques non isomorphes. C'est là, pensons-nous, un moyen précieux pour caractériser l'acide abiétique, pour l'isoler, et même pour le doser, au moins dans les résines où sa concentration est assez forte.

Applications.

I. *Composition de la colophane.* — L'un de nous a déjà signalé (*loc. cit*, p. 1236) que la colophane ordinaire ne contenait pas de proportions notables d'acide abiétique ni d'anhydride abiétique contrairement à l'opinion de beaucoup de chimistes, car, traitée en solution alcoolique par le 1/4 de la quantité de soude nécessaire à sa neutralisation, elle ne donne que des traces de précipité d'abiétate de soude ; au contraire, cette même colophane soumise à l'action isomérisante de l'acide chlorhydrique, donne un abondant précipité d'abiétate acide. Ce rendement en abiétate acide permettra de suivre l'isomérisation chlorhydrique et de rechercher les conditions optima de rendement en acide abiétique.

II. *Etude de l'isomérisation chlorhydrique de la colophane de Bordeaux.* — Dans le but de rechercher les conditions optima de transformation de la colophane en acide abiétique, nous avons traité une solution de 100 p. de colophane dans 200 p. d'alcool, à l'ébullition, par des proportions croissantes d'acide chlorhydrique

(solution du commerce diluée de 4 fois son volume d'alcool) et pendant des temps croissants. Dans chaque cas, l'acide était ajouté à la solution bouillante, et la soude (en quantité calculée pour neutraliser exactement l'acide chlorhydrique et le 1/4 de l'acide résinique) était ajoutée vivement au bout du temps désiré. On versait alors le mélange dans un cristallisoir et, laissant la solution cristalliser jusqu'au lendemain, on essorait alors à la presse le précipité obtenu, on le séchait dans le vide et on le pesait. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

HCl (1) en p. 100 de la colophane	Durée d'action en minutes	Poids d'abiétate acide obtenu p. 100 de colophane
1	20	24,2
1	30	57,2
1	40	57,6
2	10	52,0
2	20	66,0
2	30	72,6
2	40	70,0
3	10	74,8
3	15	72,4
3	20	63,2 (?)
3	30	61,0
5	1	58,8
5	2	65,4
5	5	70,0
5	10	67,2
5	20	59,6
5	40	49,2

1° On constate que pour une concentration d'acide chlorhydrique donnée, le rendement croît d'abord avec la durée de l'action isomérisante, passe par un *maximum*, puis décroît ensuite : ceci met en évidence le fait que l'acide abiétique soumis (à la température d'ébullition de l'alcool) à l'action de l'acide chlorhydrique, subit à son tour une transformation que nous pensons étudier ultérieurement.

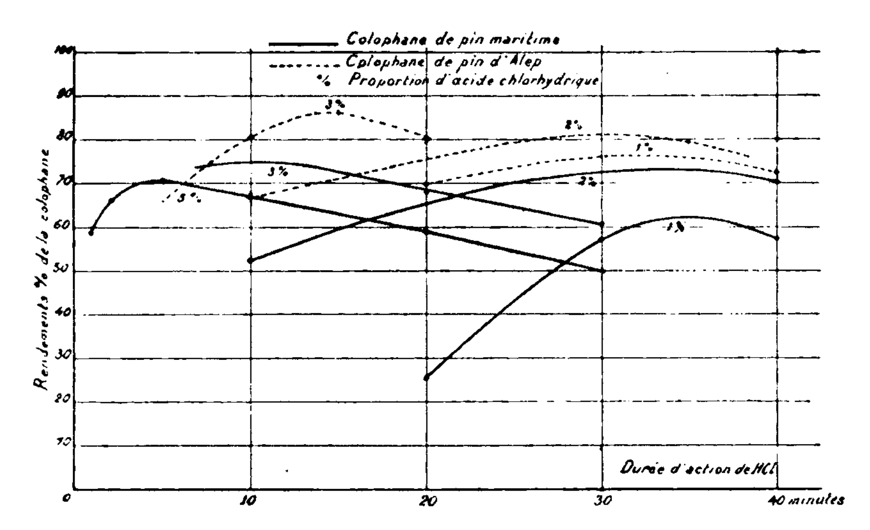
2° La valeur du rendement maximum ainsi obtenu pour chaque concentration varie avec cette concentration.

Le maximum maximorum est obtenu pour une concentration de 3 0/0 d'acide chlorhydrique et une durée de 12 minutes environ dans les conditions ci-dessus.

C'est dans ces conditions qu'il faudra se placer pour obtenir un rendement maximum en abiétate de soude. Ce *rendement est de 75 0/0 environ* et correspond à 73,8 0/0 d'acide abiétique.

III. *Etude de l'isomérisation chlorhydrique de la colophane d'Alep.* — Nous avons montré précédemment (*loc. cit.*, p. 1233) que,

(1) Solution du commerce.



alors que la gemme de pin maritime contient de l'acide dextrōpimarique (9 0/0 environ) non transformable en acide abiétique, celle du pin d'Alep ne contient qu'un acide sapinique : l'acide alépique, isomérisable en acide abiétique. On doit donc espérer obtenir avec la colophane d'Alep un rendement meilleur en acide abiétique, et par suite en abiétate acide de soude. C'est ce que permet de vérifier l'expérience.

La préparation de l'abiétate de soude à partir de la colophane d'Alep, conduite de la même manière que précédemment, nous a en effet donné les résultats résumés dans le tableau suivant :

HCl en p. 100 de la colophane	Durée d'action en minutes	Poids d'abiétate acide obtenu p. 100 de colophane
1	20	68
1	30	76
1	40	70
2	10	67
2	20	70
2	25	79
2	30	81
2	35	79
3	5	66
3	10	80
3	15	86
3	20	80

Pour la colophane d'Alep, les conditions optima de transformation en abiétate acide sont donc les suivantes : teneur en acide chlorhydrique 3 0/0, durée d'action 15 minutes. Le rendement en abiétate acide est dans ces conditions de 86 0/0 environ, correspondant à 84,5 0/0 d'acide abiétique.

Remarquons que les conditions optima trouvées sont sensible-

ment les mêmes, mais que le rendement est supérieur de 10,7 0/0.

Ces résultats confirment complètement les idées précédemment émises par nous sur la composition de ces deux sortes de colophanes. La colophane de Bordeaux contient environ 9 0/0 d'acide dextropimarique non isomérisable en acide abiétique, et le rendement doit donc être diminué de cette quantité environ.

En résumé, l'abiétate acide de soude dont nous venons ici de préciser les conditions de formation, est actuellement un dérivé précieux pour la caractérisation et le dosage de l'acide abiétique dans les diverses résines. Il permet en outre d'isoler avec la plus graude facilité à l'état propre l'acide abiétique, et d'envisager la préparation industrielle de ce corps duquel on pourra sans doute retirer des dérivés intéressants.

N° 54. — Contribution à l'étude des sels cristallisés de l'acide abiétique, II ; par MM. G. DUPONT et L. DESALBRES.

(3.2.1926.)

L'acide abiétique était réputé, jusqu'à ces derniers temps, ne donner que des sels incristallisables.

Ellingson (*Mon. Scient.*, t. **9**, p. 63; 1919), a étudié, en effet, les divers sels des métaux lourds de l'acide abiétique mais il n'en signale aucun cristallisé; les sels obtenus par cet auteur sont, en outre, de composition mal définie, tantôt correspondant à des sels acides, tantôt à des sels basiques.

Mach, toutefois, (*Monatshefte für chemie*, t. **14**, p. 186; 1893 et t. **15**, p. 627; 1894) avec un acide abiétique qui est loin de correspondre à ce que nous appelons aujourd'hui l'acide abiétique pur $[\alpha]_D = -66°.6$ au lieu de $-105°$) signale cependant quelques sels cristallisés qu'il obtient en saturant par les carbonates alcalins une solution alcoolique bouillante d'acide abiétique :

1° Un sel acide de potassium : $C^{20}H^{29}O^2K, 3C^{20}H^{30}O^2$ (1) en aig. soyeuses fondant à 183°.

2° Un sel neutre de potassium cristallisant bien dans l'alcool mais incristallisable dans l'eau.

3° Un sel acide d'ammonium $C^{20}H^{29}O^2Am, C^{20}H^{29}O^2$ en prismes incolores.

Paul Lévy, d'autre part (2) a obtenu un abiétate neutre de soude cristallisé, en traitant la solution alcoolique d'acide abiétique par l'éthylate de sodium.

Enfin, dans la communication précédente, nous avons montré que l'on pouvait obtenir, à partir de l'acide abiétique, un sel acide de soude cristallisé, très peu soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques et nous avons montré le parti que l'on

(1) Maly employait en réalité une formule différente que nous corrigeons en tenant compte de celle aujourd'hui admise pour l'acide abiétique.

(2) Brevet allemand n° 221.889 (1908).

pouvait tirer de ce fait pour le dosage et pour la purification de l'acide abiétique.

Nous voulons, maintenant, montrer que la production d'un abiétate cristallisé n'est pas un fait isolé, mais qu'avec un acide abiétique suffisamment pur et débarrassé de ses isomères, il est possible d'obtenir des sels cristallisés de l'acide abiétique avec les bases alcalines, l'ammoniaque et les amines et que, d'autre part, en traitant les sels acides alcalins par les sels des métaux lourds, on obtenait le plus souvent des sels de ces métaux beaucoup mieux définis que ceux que l'on obtient avec les solutions d'abiétates alcalins neutres.

Abiétate de potasse. — Par l'addition, à une solution alcoolique d'acide abiétique, du quart de la quantité de potasse nécessaire pour la neutralisation complète, on obtient un *sel acide de potassium* cristallisé dont la formule correspond à celle du sel de soude $C^{20}H^{29}O^2K, 3C^{20}H^{30}O^2$, en aiguilles fines et soyeuses, fondant à 180°, nettement plus soluble que celui de soude dans les divers solvants et en particulier dans l'eau et l'alcool. Nous utiliserons une solution de ce sel pour préparer les sels des métaux lourds.

Le pouvoir rotatoire de ce sel, en solution dans l'alcool, est : $[\alpha]_J = -90°$.

Abiétate d'ammoniaque. — Avec l'ammoniaque, nous n'avons pas obtenu d'abiétate acide cristallisé comme avec les métaux alcalins, mais la solution alcoolique d'acide abiétique neutralisée complètement par l'ammoniaque et évaporée, donne une gelée (1) qui lentement mais complètement, se prend en une masse cristalline formée de petits prismes très brillants fondant vers 110° et donnant en solutiou alcoolique une rotation $[\alpha]_J = -90°$. Il peut donner de gros cristaux mesurables.

Ce sel n'est pas identique à celui signalé par Maly car c'est un sel neutre : $C^{20}H^{29}O^2.NH^4$.

Dosage. — 1gr,225 de sel, en solution alcoolique, a été traité par 40 cc. d'une solution de SO^4H^2 à N/10 puis la solution additionnée d'eau, a été épuisée à l'éther (pour enlever l'acide abiétique). Dans la solution aqueuse on a titré l'excès d'acide sulfurique et trouvé qu'il correspondait à 2 cc. Le sel contenait donc 0gr,0038 de NH^3; le poids moléculaire du sel monoammonique est donc : $M = \frac{1,225}{0,0038} = 322$ (théorique 319).

Abiétates d'amines grasses. — Avec les amines grasses, l'acide abiétique donne encore des sels bien cristallisés ; nous avons préparé :

a) Un *abiétate de méthylamine* neutre, qui ne cristallise que par évaporation complète de la solution alcoolique mais peut être recristallisé dans le benzène à chaud, en fines et longues aiguilles, très peu solubles dans le benzène et l'éther de pétrole à froid, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fondant à 110.

(1) La gélification est nettement provoquée par un excès d'ammoniaque.

b) Un *abiétate d'éthylamine* qui cristallise abondamment lorsqu'on ajoute à une solution d'acide abiétique de l'éthylamine, fines aiguilles solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine à froid, fondant à 102°; ce sel correspond au sel neutre : $C^{20}H^{29}O^2,C^2H^5NH^2$ — $[\alpha]_J = -95°,7$.

Abiétate alcalino-terreux. — Avec les sels alcalino-terreux, traités en solution alcoolique par des solutions d'abiétate acide de potasse nous avons obtenu des précipités blancs ne présentant pas de cristaux visibles au microscope, mais correspondant, semble-t-il, à des espèces chimiques définies ; nous avons ainsi préparé :

a) Un *abiétate de calcium*, poudre blanche assez soluble dans l'alcool mais peu dans la benzine, fondant vers 190° en se décomposant. Ce sel correspond à la formule : $(2\,C^{20}OH^{30}O^2,C^{20}H^{29}O^2)^2$ Ca. [CO^3Ca, trouvé : 5,27 et 5,36; calculé : 5,49 0/0.]

b) Un *abiétate de strontium*, se présentant sous forme d'une poudre blanche fondant à 155°, soluble dans l'alcool à chaud et dans la benzine à froid. La formule trouvée pour ce sel est semblable à celle du sel de calcium : $(2C^{20}H^{30}O^2, C^{20}H^{29}O^2)^2Sr$. [$CO^3Sr$, trouvé : 7,60 0/0; calculé : 7,79 0/0.]

c) Un *abiétate de baryum*, insoluble dans l'alcool, soluble dans la benzine, se décomposant vers 200°. La formule assignée à ce corps par l'analyse est celle d'un abiétate neutre : $(C^{25}H^{29}O^2)^2Ba$. [SO^4 Ba, trouvé : 31,36 0/0; calculé : 31,60 0/0.]

Abiétate de zinc. — Avec les sels de zinc on obtient également un précipité blanc, peu soluble dans l'alcool, mais soluble dans la benzine fondant à 190°, qui correspond à un abiétate neutre : $(C^{20}H^{29}O^2)^2Zn$. [Zn trouvé : 11,88; calculé : 12.19 0/0.]

Abiétate de plomb. — L'acétate de plomb, ajouté à une solution alcoolique d'abiétate acide de potassium, donne un abondant précipité de fines et longues aiguilles cristallines solubles dans l'alcool chaud, mais peu solubles à froid, très solubles dans la benzine. Ce sel, qui se décompose à 150° et est très oxydable, est un abiétate neutre de plomb : $(C^{20}H^{29}O^2)^2Pb$.

Abiétate de cuivre, de nickel. — Avec les sels de cuivre, on obtient également un *abiétate de cuivre* pulvérulent vert non cristallisé qui correspond à un sel acide $(C^{20}H^{30}O^2, C^{20}H^{29}O^2)^2Cu$ légèrement souillé d'oxyde de cuivre. Trouvé CaO : 7,05, 7,08; calculé : 6,25.

Avec le nickel on obtient un sel neutre amorphe, soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine.

CONCLUSIONS.

En résumé, dans ce qui précède, nous avons étudié les sels donnés par divers métaux en présence d'un excès d'acide abiétique en solution alcoolique. Dans ces conditions, on obtient, dans la plupart des cas, des sels mieux définis que par l'emploi de solutions neutres et souvent cristallisées.

Les métaux alcalins donnent des sels acides bien définis, parfaitement cristallisés, peu solubles, correspondant à la formule : $3\,C^{20}H^{30}O^2, C^{20}H^{29}O^2M$.

Pour l'ammoniaque et les amines, ce sont au contraire, les sels neutres qui se forment et cristallisent le plus aisément.

Parmi les métaux lourds, le plomb seul donne un sel bien cristallisé en présence d'un excès d'acide abiétique.

Les alcalino-terreux et les métaux lourds donnent seulement des précipités amorphes ou microcristallisés qui sont ou bien des sels neutres ou bien des sels acides de composition semble-t-il bien définie.

On peut expliquer les résultats plus favorables obtenus par la voie que nous venons d'indiquer de la façon suivante :

Dans le cas où l'on prépare les sels donnés par l'acide abiétique en milieu neutre, la formation de sels définis est toujours troublée par l'hydrolyse qui, même en milieu alcoolique, est assez avancée ; il tend donc à se former, avec les métaux alcalins, comme avec les métaux lourds, des gels colloïdaux de composition mal définie formés de micelles de sel neutre acide ou basique, chargées par adsorption d'hydrate ou d'oxyde métallique ; l'abiétate neutre de soude, par exemple, ne s'obtiendra cristallisé qu'en milieu parfaitement anhydre (éthylate de soude). Avec un excès assez grand d'acide abiétique, en solution alcoolique, cette hydrolyse est fortement réduite et on peut expliquer la possibilité d'obtenir de ce fait des combinaisons cristallisées bien définies.

Par exemple, pour l'abiétate de soude, on n'aura pas en présence dans la solution, uniquement de l'acide abiétique A.H. et de l'abiétate de soude neutre A.Na ; par le jeu des valences complémentaires (liaisons de coordinations) on peut penser que la solution contient en équilibre les molécules complexes suivantes :

$$A.Na + A.H \rightleftarrows A.Na,A.H$$

$$A.Na + 2A.H \rightleftarrows A.Na,2A.H$$

$$A.Na + 3AH \rightleftarrows A,Na,3AH$$

les proportions de ces diverses molécules dans le mélange, variant en fonction de la concentration nominale en AH et A. Na, suivant la loi d'action de masse.

Le sel qui précipitera dans ces conditions sera celui pour lequel la concentration en équilibre dépassera la solubilité ; ce sera une combinaison définie au même titre que les hydrates. L'expérience montre qu'ici c'est le sel ANa.3AH qui, par suite de sa très faible solubilité, précipitera. Pour l'ammoniaque, dans les conditions où nous avons opéré, c'est le sel neutre au contraire qui cristallise laissant en dissolution l'excès d'acide qui, finalement, cristallisera à son tour si l'on ajoute progressivement de l'ammoniaque.

Pour les sels des métaux lourds, il sera nécessaire, pour avoir des sels bien définis, d'éviter l'introduction d'eau dans la solution alcoolique, car cette eau, par hydrolyse, donnera lieu à des adsorptions colloïdales d'hydrate métallique et le sel cessera d'avoir une composition définie.

N° 55. — Sur quelques dosages par oxydation au moyen du permanganate de potassium. (Acides phosphoreux et hypophosphoreux, hypophosphite de calcium); par M. L. ZIVY (1).

(21.1.1926.)

On connaît la méthode théoriquement très simple fondée sur ce fait que deux molécules de permanganate de potassium fournissent cinq atomes d'oxygène. ce qui permet de déterminer, par la quantité de permanganate employé, le nombre d'atomes d'oxygène fixés sur une dose déterminée du corps oxydable. Mais souvent la méthode ne donne de bons résultats pratiques et ne permet d'atteindre quelque précision que grâce à une étude minutieuse. Je rappelle surtout à ce sujet les travaux d'Amat (2) et ceux de Gailhat (3).

Amat a dosé les acides oxydables du phosphore par une méthode qui présente quelques inconvénients dont il s'est rendu compte tout en ayant lui-même obtenu des résultats suffisamment exacts. Il a traité ces composés oxydables par un excès de permanganate en présence d'acide sulfurique; le mélange contient alors un précipité. L'oxydation terminée, il dose l'excès de permanganate; pour cela, il ajoute un excès d'acide oxalique; le mélange redevient incolore et en versant enfin le permanganate au moyen d'une burette graduée il arrive à la coloration persistante. Il a constaté que l'oxydation est d'autant plus rapide: 1° Que la solution est plus concentrée; 2° que l'acidité est plus grande; 3° que la température est plus élevée. D'après lui, les écueils à éviter sont: une décomposition du permanganate à une température trop élevée; une oxydation incomplète du produit à doser à une température trop basse et en liqueur trop étendue. Il emploie une liqueur permanganique de titre moléculaire 0,2 et une liqueur oxalique de titre moléculaire 0,5. Il opère sur une masse de substance nécessitant pour son oxydation environ 1/100 d'atome d'oxygène. Il la dissout dans 20 cc. d'eau; il mélange avec 3 cc. d'acide sulfurique concentré. Il ajoute 35 cc. de solution permanganique, porte 30 min. dans une étuve à 50°; puis, après refroidissement, il ajoute 20 cc. d'acide oxalique et verse enfin le permanganate goutte à goutte. La méthode a été appliquée à peu près dans les mêmes conditions à:

PO^2H^3 PO^3H^3 PO^3NaH^2 $P^2O^5Na^2H^2$

J'ai reproduit des expériences analogues, mais avec des liqueurs plus étendues (titres moléculaires 0,02 pour le permanganate. 0,05 pour l'acide oxalique) et avec des méthodes de chauffage, comme une étuve ou un B-M., imparfaites au point de vue de la fixité de

(1) Travail fait au laboratoire et à l'instigation du regretté Professeur L. J. Simon, au Muséum.

(2) Amat, *C. R.*, 1890, t. **111**, p. 676.

(3) Gailhat, *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **25**, p. 395; *Moniteur de Quesneville*, 1902, p. 89. Voir aussi Denigès.

la température. Cette fixité serait indispensable si l'on voulait établir de façon rigoureuse la relation entre la température et la durée de chauffe. Voici cependant, à titre d'exemple, un tableau des résultats obtenus en employant une solution d'hypophosphite de calcium faite avec ce sel pur et très bien cristallisé (solution de titre moléculaire 0,025). Les résultats sont exprimés en poids de sel pour 100 déterminé par dosage, en fonction de la durée et de la teneur croissante en acide sulfurique. D'ailleurs, après la chauffe, j'ajoutais la quantité d'acide sulfurique de titre moléculaire 0,5 destinée à compléter un total de 5 cc. afin que la décoloration de MnO^4K par l'acide oxalique se fît dans de bonnes conditions :

Durée de la chauffe en minutes	Nombres de centimètres cubes d'acide SO^4H^2 de titre moléculaire 0,5 ajoutés dès le début de la chauffe						
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	5
10.......	97,3	98	97	98	96,5	98,5	95,2
20.......	97,4	98	98,8	98	98,8	99,8	98,5
30.......	97,9	98	98	99	98,5	99,5	102
40.......	97,5	98	100,5	99,3	99,8	98,5	100,4
50.......	97,5	99,3	99,5	98,5	100	99	104,4
60.......	98	100	100	100,5	100,5	101,5	102

Ces nombres sont évidemment très voisins les uns des autres et les écarts qu'ils présentent entre eux ne sont pas très éloignés de la limite de précision qu'on peut attendre de la méthode. Toutefois un chauffage prolongé au delà de 60 minutes et en présence d'une quantité d'acide sulfurique excessive tend à donner des résultats excessifs, c'est-à-dire correspondant à un commencement d'attaque du permanganate par l'acide sulfurique.

L'ensemble des conditions indiquées par Amat paraît favorable à l'obtention de bons résultats. Cependant, pour être tout à fait satisfaisante, la méthode au permanganate doit être étudiée conformément au programme suivant : 1° Employer un mélange oxydant convenablement choisi; 2° choisir la température de chauffe la plus favorable et la maintenir constante; 3° enfin (et ce point m'a paru le plus important) faire varier la durée de chauffe et déterminer pour chaque durée le pourcentage du nombre d'atomes d'oxygène fixés sur la substance oxydable. Le graphique de ces pourcentages en fonction du temps étant construit, voir s'il offre ou non une partie ascendante suivie d'un palier horizontal. Dans l'affirmative, ces expériences permettent de définir d'une façon précise le temps de chauffe et la méthode se trouve du même coup précisée et justifiée avec les meilleures garanties d'exactitude. Telle est la méthode que j'ai suivie dans les essais faits d'après Gailhat.

Méthode Gailhat. — Dans la méthode suivie par Amat, l'oxy-

dation de la matière à doser se fait en présence à la fois de permanganate et de bioxyde de manganèse hydraté. L'idée de Gailhat est de traiter préalablement le permanganate par un excès de sulfate de manganèse, de façon à transformer tout le permangate en hydrate de bioxyde de manganèse. Il a de plus précisé les conditions de chauffe en opérant uniformément à l'ébullition, c'est-à-dire à une température de quelques degrés supérieure à 100. La composition du précipité a donné lieu à des discussions; elle ne paraît pas absolument définie; elle dépend sans doute des conditions de l'expérience; mais les choses se passent toujours, au point de vue de l'oxydation, comme si le permanganate était passé à l'état de MnO^2 :

$$3SO^4Mn + 2MnO^4K + 2H^2O = 5MnO^2 + SO^4K^2 + 2SO^4H^2$$

MnO^2 oxyde en se transformant en MnO et finalement tout se passe donc comme si :

$$2MnO^4K = 2MnO + K^2O + 5O$$

Gailhat emploie une solution de permanganate à 15 gr. par litre (T = environ 0,1); il emploie une seconde solution de permanganate de titre moléculaire 0,02 exactement connu, une solution d'acide oxalique de titre 0.25, une solution de sulfate de manganèse de titre moléculaire 0,7 environ. Seules les solutions de permanganate 0,02 et d'acide oxalique 0,25 doivent être exactement connues.

Le dosage comprend deux expériences consécutives :

Première expérience. — Désignons par P le titre moléculaire de la solution concentrée de permanganate, par p celui de la solution étendue, par Q celui de la solution d'acide oxalique, par a le poids de la substance oxydable que l'on veut analyser et qui est capable d'absorber x atomes d'oxygène.

On prend 50 cc. de P; on y ajoute 25 cc. de la solution de sulfate de manganèse, puis 20 cc. d'acide sulfurique concentré. On adapte un réfrigérant à reflux à la fiole conique qui contient le mélange; on fait bouillir 5 minutes. On laisse refroidir jusque vers 45°. On ajoute alors un nombre N de cc. d'acide oxalique (titre Q) suffisant pour tout dissoudre et faire disparaître toute coloration. Enfin, on verse au moyen d'une burette graduée à robinet le permanganate étendu de titre p jusqu'au rose persistant : il faut n cc.

Deuxième expérience. — On prend à nouveau 50 cc. de P; on y ajoute 25 cc. de SO^4Mn, puis 20 cc. d'acide sulfurique concentré. On adapte le réfrigérant à reflux et on fait bouillir 5 min. comme ci-dessus ; on introduit alors la dose a de substance oxydable; on referme et on fait bouillir le temps voulu (par exemple 25 min., comme l'a indiqué Gailhat pour la glycérine à laquelle il a appliqué la méthode); on laisse refroidir jusqu'à 45° degrés environ; on ajoute un nombre N' de cc. d'acide oxalique de titre Q suffisant pour faire disparaître toute coloration. On verse enfin le permanganate étendu p jusqu'au rose persistant : il en faut n' cc.

Calcul. — Ecrivons que daus chaque expérience les nombres d'atomes d'oxygène perdus et gagnés sont égaux ; nous avons :

$$\frac{50}{1000} \cdot P \cdot \frac{5}{2} + \frac{n}{1000} \cdot p \cdot \frac{5}{2} = \frac{N}{1000} \cdot Q$$

$$\frac{50}{1000} \cdot P \cdot \frac{5}{2} + \frac{n'}{1000} \cdot p \cdot \frac{5}{2} = \frac{N'}{1000} \cdot Q + x$$

En retranchant membre à membre, on obtient :

$$x = \frac{(N - N') \cdot Q}{1000} + \frac{5(n' - n) \cdot p}{2000}$$

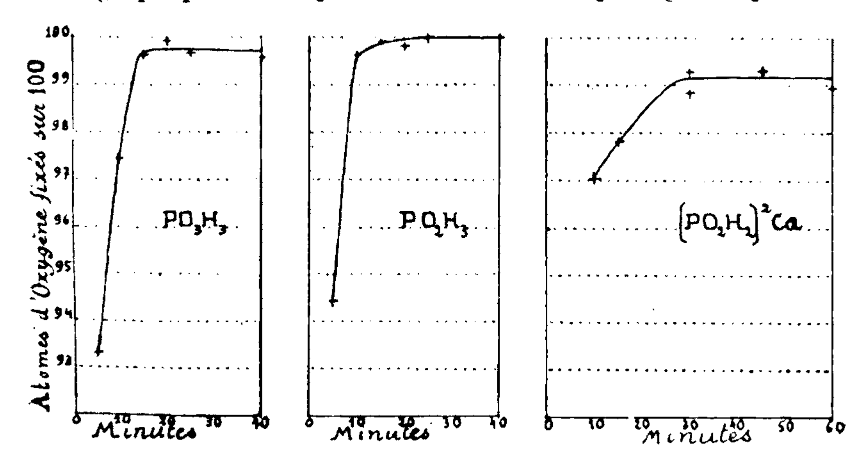
Conformément à cette méthode, j'ai étudié l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux et l'hypophosphite de calcium. J'indique dans les trois tableaux suivants les pourcentages des nombres d'atomes d'oxygène fixés (sur 100 atomes d'oxygène pouvant être fixés), en faisant varier la durée de chauffe :

Durée en minutes	PO^3H^3
5.......	93,3
10.......	97,4
15.......	99,6
20.......	99,9
25.......	99,66
40.......	99,56

Durée en minutes	PO^2H^3
5.......	94,4
10.......	99,6
15.......	99,9
20.......	98,8
25.......	100
40.......	100

Durée en minutes	$(PO^2H^2)^2Ca$
10.......	97
15.......	97,8
30.......	98,85
30.......	99,3
30.......	99,3
45.......	99,3
60.......	98,95

Les graphiques correspondants montrent le passage au palier.



On voit aussi que ces expériences permettent d'atteindre une précision relative de près de 1/300, c'est-à-dire que, aussitôt le palier atteint, les nombres obtenus ne s'écartent de leur moyenne que de moins de 1/300. Cette méthode peut donc donner d'aussi bons résultats que les méthodes pondérales, avec beaucoup plus de facilité. Je ferai cependant une objection à l'emploi d'une liqueur permanganique de titre moléculaire aussi faible que 0,02, telle que la recommande Gailhat; il m'a en effet paru impossible d'établir la fin de l'expérience dans ces conditions à une goutte de permanganate près; il y a une incertitude de quelques gouttes; si bien qu'après avoir employé une solution de titre 0,02 pour l'hypophosphite et pour l'acide phosphoreux, j'en ai employé une de titre 0,05 dans mes derniers essais sur l'acide hypophosphoreux. Les conditions indiquées par Gailhat et l'emploi de deux solutions permanganiques sont favorables. La complication résultant de leur emploi n'est qu'apparente si l'on considère que la première expérience peut être faite une fois pour toutes et que le titre P de la solution concentrée s'élimine dans le calcul, comme ou le voit dans les équations écrites ci-dessus.

Dosages de contrôle. — J'ai fait quelques dosages de contrôle : 1° *Acidimétrie.* Une solution d'acide phosphoreux a donné par acidimétrie par la potasse avec l'hélianthine comme indicateur T = 0,210 contre 0,2118 0,2113 par la méthode Gailhat.

2° *Bichlorure de mercure.* — Dosage long et difficile. Une solution d'acide phosphoreux a donné 0,2062 contre 0,2054 par la méthode Gailhat ;

3° *Pyrophosphate de magnésium.* — L'acide phosphoreux a donné comme titre 0,2107 contre 0,2118 par la méthode Gailhat.

La transformation de l'hypophosphite de calcium en pyrophosphate de magnésium est particulièrement difficile. Deux essais ont conduit à une teneur de 98,94 et 98,64 0/0 pour le sel employé. La méthode Gailhat appliquée au même sel a donné les nombres 98,8, 99,3, 99,3.

Il me semble donc qu'on peut obtenir une très bonne concordance entre les résultats donnés par les méthodes pondérales et ceux donnés par la méthode Gailhat. Celle-ci me paraît d'ailleurs nettement supérieure comme sûreté et rapidité et au moins égale comme précision. Elle doit pouvoir être essayée avec succès dans un grand nombre d'autres cas.

L'ÉTAT NATUREL
DES
ÉLÉMENTS CHIMIQUES
et leurs cycles à la surface du Globe

Conférence faite au Collège de France (Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU) le 30 janvier 1926.

Par M. J. F. DURAND,
Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Mesdames, Messieurs,

Avant de résumer devant vous un sujet, qui touchant à de branches très diverses de la science, est d'une exposition d'autant plus difficile, je tiens à m'excuser si je n'y réussis sans doute que très imparfaitement. Je remercie M. le Professeur Moureu, qui a bien voulu me faire l'honneur de me proposer cette conférence; j'ai accepté volontiers, sachant que je puis compter sur toute son indulgence, et sur la vôtre.

De même qu'il y a une « Physique du Globe », une nouvelle science s'est créée, la « Chimie du Globe » ou Géochimie, dont les progrès s'affirment de jour en jour.

« La Géochimie, écrit Vernadsky, étudie les éléments chimiques dans l'écorce terrestre et, autant qu'il est possible, dans le Globe terrestre. Elle étudie leur histoire, leur distribution dans le temps et dans l'espace. Elle se distingue ainsi nettement de la minéralogie, qui n'étudie que l'histoire, dans le même espace et dans le même temps, de leurs combinaisons, cristaux et molécules (1). »

Dans cette courte étude, je m'efforcerai d'établir le lien des considérations géochimiques avec la chimie, la minéralogie, la pétrographie et la géologie, qui leur ont donné naissance. J'examinerai surtout ce qui, dans la distribution des éléments à la surface

(1) W. VERNADSKY, *La Géochimie*, p. 5. Chez Félix Alcan, Paris, 1924. J'aurai souvent l'occasion de citer cet ouvrage, nourri de faits et de références, le seul travail sans doute existant sur l'ensemble du sujet.

Les ouvrages généraux auxquels on peut se reporter seront indiqués à la fin de cette conférence, à la *Bibliographie*; des références relatives à des faits particuliers seront données dans des *notes* infrapaginales.

de la Terre, intéresse le plus le chimiste, au point de vue spéculatif ou au point de vue pratique; au point de vue aussi de ce phénomène qui défie encore toute analyse, et sans lequel il n'y aurait ni chimistes, ni géochimistes : la vie.

Je diviserai ainsi cet exposé : après avoir rappelé l'*évolution historique de la notion d'élément*, j'indiquerai ce que l'on connaît aujourd'hui de la *position de la Terre dans l'Univers* et les diverses *enveloppes* que l'on croit distinguer dans la structure de la Terre.

L'étude des parties superficielles de notre planète, seules accessibles à l'observation directe, permettra alors de dresser le *bilan* approché, qualitatif et quantitatif des éléments qui s'y rencontrent, en mentionnant leur origine, leur permanence et leur répartition. Il restera à examiner les rapports de ces éléments entre eux, c'est-à-dire leurs *associations*, plus ou moins intimes : corps purs, mélanges homogènes ou mélanges hétérogènes.

Enfin, comme ces associations, en partie du moins, sont soumises à de perpétuels changements, la notion du *cycle* et l'étude sommaire de ceux qui nous intéressent le plus viendront compléter cet exposé.

I. — L'ÉVOLUTION DE LA NOTION D'ÉLÉMENT.

Le problème de la structure intime de la matière et de ses *constituants irréductibles* a fixé l'attention des penseurs de toutes les époques, depuis l'aube de la civilisation. Sous le nom de matière, il faut entendre tout ce qui est pesant : les solides, les liquides et les gaz. La matérialité de ces derniers, moins évidente à nos sens, n'a pas toujours été du reste nettement reconnue.

Les documents remontant aux époques les plus reculées de l'histoire écrite nous montrent que plusieurs peuples, entre autres les Chinois, les Egyptiens, les Phéniciens et les Hébreux, pratiquaient déjà à ces époques. depuis une haute antiquité, un grand nombre d'opérations du domaine actuel de la Chimie. Mais il s'agissait là seulement de procédés empiriques et employés exclusivement dans un but utilitaire, auxquels n'étaient point associées des spéculations philosophiques sur l'essence de choses pondérables. Dans l'Inde, cependant. les philosophes reconnurent cinq éléments : la terre, l'eau, l'air, le feu et l'éther, sous le nom de « Pantchatouam » (quinquité); mais ils n'allèrent pas loin dans les conséquences de cette hypothèse.

C'est dans la civilisation gréco-romaine que se développèrent les théories qui, après d'innombrables vicissitudes, des retouches et des perfectionnements incessants, sont encore adoptées de nos jours.

Par suite des contingences de notre existence, l'évolution de la notion d'élément et de la chimie tout entière a été liée intimement à la connaissance de la nature de l'air (milieu dans lequel on observe et on opère), à la métallurgie et aux autres industries (nécessité de fabriquer les matières employées dans les arts), à la recherche de la pierre philosophale (convoitise de la richesse), à la médecine et à la pharmacie (désir de santé et de longue vie).

Dans cette passionnante histoire, dont je ne rappellerai ici que les grandes lignes, on peut distinguer plusieurs périodes, au point de vue qui nous intéresse.

Première période : Les origines.

Presque exclusivement philosophique au début, la science s'appuiera de plus en plus, dans la suite, sur l'observation et l'expérience.

Les penseurs, frappés de l'infinie variété des corps naturels, se demandent si ceux-ci diffèrent dans leur essence, ou s'ils peuvent se transformer les uns dans les autres et peut-être se ramener tous à une ou plusieurs substances irréductibles. Les changements observés dans la nature, tels que ceux de l'eau en glace et du fer en rouille, sont favorables à ces conceptions.

D'après Thalès (né en — 640) l'*eau* est le principe universel qui a produit toutes les choses, tandis que pour Anaximène (né en — 557) tout vient de l'*air* et tout y retourne. Xénophane, vers la même époque, admet l'*air* et l'*eau* comme les principes du monde matériel.

Avec Empédocle (— 460) prennent naissance à la fois l'atomistique et la célèbre *théorie des quatre éléments :* le *feu*, l'*air*, l'*eau* et la *terre* (1). Chacun d'eux est formé de particules très petites, insécables, toutes identiques entre elles, et qui sont les éléments ultimes des corps. Tous les phénomènes sensibles ne résultent que du déplacement et de l'union de ces diverses particules : il n'y a jamais ni création, ni destruction. Les particules d'un corps déterminé ne sont pas nécessairement toutes de même nature; elles peuvent comprendre, par exemple, des particules d'air et des particules d'eau. On voit quelle intuition géniale présida à ces conceptions, déjà si proches des théories modernes.

Leucippe (— 495), contemporain d'Empédocle, a précisé encore ces hypothèses. Selon lui, les *atomes* (ἄτομα) des quatre éléments sont si petits, qu'ils échappent à nos sens. Ils diffèrent en forme et en grandeur; ceux du feu sont ronds, d'où leur plus grande mobilité. Les mouvements des atomes dans les vides qu'ils laissent entre eux sont la cause des combinaisons et des décompositions.

Ces vues de Leucippe furent perfectionnées par son disciple Démocrite (— 470) et par Anaxagore (né en — 498).

Platon (— 420) n'a laissé sur ce sujet que des idées vagues, enveloppées de métaphores et de mysticisme.

Aristote (— 284 à — 382), l'historien scientifique de la Grèce ancienne, admettait cinq éléments : la *terre*, l'*eau*, l'*air*, le *feu* et l'*éther*.

La théorie des atomes d'Epicure (— 337 à — 270) est au fond empruntée à Démocrite.

Chez les Romains, Lucrèce et Cicéron répandirent les idées nées

(1) Aujourd'hui encore les agronomes admettent pratiquement l'*eau* l'*air*, la *terre* et la *radiation solaire* comme les 4 facteurs, sinon les 4 éléments, de la végétation.

chez les Grecs ; et tandis que les Romains faisaient la conquête militaire de la Grèce, ce pays s'annexa Rome dans le domaine de la pensée philosophique.

2° période : Les alchimistes.

Après la décadence romaine et l'établissement du Christianisme, l'expérience fut désormais en honneur. Malheureusement, sous l'influence des idées anciennes, on s'efforça d'interpréter en leur faveur des faits souvent eux-mêmes mal observés. Chauffait-on, par exemple, des vipères dans un appareil distillatoire, on voyait que, sous l'action du *feu*, elles laissaient un résidu solide — la *terre* — tandis que des liquides se condensaient et que se dégageaient des esprits non condensables, représentant respectivement l'*eau* et l'*air* : on retrouvait ainsi les quatre éléments des Anciens. Le feu était d'ailleurs considéré tantôt comme le lien des particules ultimes, tantôt comme un moyen d'agir sur la matière.

L'expérience obligea bientôt à reconnaître plusieurs sortes de terres, d'eaux et d'airs. Ces noms désignaient des catégories comparables à nos trois états de la matière ; et de même que nous admettons les changements d'état, on dut admettre des passages d'une catégorie à une autre. Ces transformations conduisirent graduellement à l'idée que la matière est une dans son essence, et on conçut la possibilité de transformer un métal commun en un métal précieux, problème qui devint le but principal de la *transmutation*.

La poursuite de ce but, animée tantôt du noble désir de connaître, tantôt d'un vulgaire esprit de lucre, trouvait un appui dans une conception unitaire du monde, de haute portée philosophique, et aussi dans quelques expériences mal interprétées, dont voici des exemples :

1° L'eau commune, chauffée en vase ouvert, donne un corps aériforme et laisse un résidu terreux : l'eau s'est changée eu terre;

2° On calcine du plomb commun dans une coupelle poreuse, il reste un bouton d'argent : le plomb s'est changé en argent;

3° On attaque du cuivre par l'esprit de nitre (1); une lame de fer, plongée dans la solution obtenue, se recouvre de cuivre : le fer s'est changé en cuivre.

Malgré ces confusions les faits s'accumulaient, et, l'erreur d'un observateur étant redressée par un autre, la vérité se dégageait peu à peu des efforts persévérants de générations de chercheurs.

A l'âge d'or de l'Alchimie, de grandes difficultés s'opposaient au progrès de la Science : beaucoup d'alchimistes étaient peu instruits et manquaient de logique dans leurs déductions; ils travaillaient en secret, et d'ailleurs comment leurs travaux auraient-ils pu se diffuser, avant la découverte de l'imprimerie?

Le dogme des sept métaux et leur correspondance mystique avec les sept « planètes » et les sept jours de la semaine se greffèrent sur la notion des quatre éléments. Ces correspondances sont indiquées dans le tableau suivant :

(1) Acide nitrique.

Nom moderne du métal	Nom de la planète et nom alchimique du métal	Symbole de la planète et du métal	Nom du jour de la semaine
Or............	Soleil........	.. ☉ ..	(Sunday, Sonntag)
Argent........	Lune (Diane)..	.. ☾ ..	Lundi (Monday, Montag)
Fer...........	Mars..........	.. ♂ ..	Mardi
Mercure.......	Mercure.......	.. ☿ ..	Mercredi
Etain.........	Jupiter.......	.. ♃ ..	Jeudi
Cuivre........	Vénus.........	.. ♀ ..	Vendredi
Plomb.........	Saturne.......	.. ♄ ..	Samedi (Saturday)

Les termes alchimiques ont survécu en chimie dans le nom du *mercure* et des cristallisations métalliques appelées *arbres de Diane*, *de Vénus*, *de Mars*, *de Jupiter*, *de Saturne* ; en médecine, dans le *saturnisme* et les *coliques de Saturne*. La pharmacie a conservé l'extrait de *Saturne*, les préparations *martiales*, etc. ; les astronomes emploient encore les signes alchimiques pour représenter les astres correspondants ; les symboles de Mars et de Vénus désignent pour les naturalistes les sexes masculin et féminin.

Les sept métaux n'étaient pas simples, mais composés de *soufre* et de *mercure*, auxquels l'alchimiste Géber, au milieu du VIIIe siècle, ajouta l'*arsenic*. Encore, ne faut-il pas entendre par ces termes le soufre, le mercure et l'arsenic que nous connaissons, mais bien *le soufre*, *le mercure et l'arsenic des philosophes*, qui n'ont de commun que le nom avec les corps réels ainsi désignés. Les proportions de ces constituants variaient d'un métal à l'autre : d'où les différences de couleur, de densité, de cohésion, etc., des métaux. Tout l'art de la transmutation consistait, en principe, à isoler ces constituants et à les unir en proportions voulues.

La notion si importante de *corps défini* n'avait pas encore vu le jour ; aussi les diverses propriétés des corps (couleur, densité, etc.) étaient-elles considérées comme autant d'entités indépendantes. S'agissait-il de transformer le cuivre en or ? Il suffisait de lui donner d'abord la couleur de l'or, puis la densité de l'or, etc. On devait y arriver par le contact avec un peu d'or pur, ou par l'usage d'une « poudre de projection » appelée plus tard « pierre philosophale » (1).

Albert le Grand, au XIIe siècle, dans son *Compositum de compositis*, écrit que l'argent peut être très facilement transformé en or : il n'y a qu'à en changer la couleur et le poids, au moyen d'une teinture appelée en arabe *élixir*, en latin *fermentum*. Thomas d'Aquin (1225-1274) donne une recette pour « changer le cuivre en argent véritable ».

(1) Un peu comme le chimiste moderne « amorce » la cristallisation d'une solution.

Paracelse, au XVI[e] siècle, enseigne encore que les métaux se composent de trois éléments : l'*esprit*, l'*âme* et le *corps;* en d'autres termes : le *mercure*, le *soufre* et le *sel.*

Plus tard, avec la méthode expérimentale, on éleva des doutes sur les « éléments » des Anciens : c'est ce que fait Boyle (1626-1691), dans son traité *The Sceptical Chymist*, qui marque un progrès capital. Kunckel, au XVII[e] siècle, raille les alchimistes et nie leurs transmutations. « Dans la chimie, écrit-il, il y a des séparations, des combinaisons, des purifications, mais il n'y a pas de transmutations. »

Le père Kircher, dans son curieux ouvrage *Mundus Subterraneus* (1664), fit la guerre aux alchimistes, et conclut que la transmutation « serait peut-être réalisée dans les siècles à venir, mais était impossible avec les moyens de son temps ». « Ceux qui disent posséder la pierre philosophale, ajoute-t-il, sont ou des fripons ou des niais. »

* * *

Les premiers progrès vers la notion exacte d'élément ont eu pour origine, d'une part la distinction des corps purs et des mélanges, d'autre part la connaissance de la nature et du rôle de l'air atmosphérique.

Roger Bacon écrit que « l'air est l'aliment du feu » ; qu'une lampe d'huile s'éteint dans un vase fermé, « parce qu'elle manque d'air », fait capital déjà entrevu par Héraclite, vers l'an — 500. Basile Valentin (XV[e] siècle) dit que l'air est nécessaire à la respiration des animaux et que les poissons meurent d'asphyxie dans un étang glacé. A. Césalpin (1519-1603) dans *De Metallicis* (livre III), reconnaît que la crasse du plomb provient de l'action de l'air, *qui augmente le poids du métal.*

Au XVII[e] siècle, Van Helmont soutint que l'air est matériel, créa le mot *gaz*, et distingua de l'air, sous le nom de *gaz sylvestre*, notre gaz carbonique d'aujourd'hui. Il insista sur l'emploi de la balance. Il semble qu'il ait admis comme éléments tantôt l'air, l'eau et la terre, tantôt le mercure, le soufre et le sel.

Boyle, dans l'ouvrage déjà cité, parle du « sucre de Saturne » (1), comme d'une combinaison de vinaigre et de litharge, « corps dont aucun, remarque-t-il, n'a de saveur sucrée ». Il dit que le vert-de-gris et la rouille sont produits par l'air.

Jean Rey, en 1630, enseigne que l'étain et le plomb, calcinés à l'air, augmentent de poids *jusqu'à une certaine limite indépendante de la durée du chauffage*, et que cette augmentation vient de l'air. Il montre que l'air est matériel, en pesant un ballon rempli d'air plus ou moins comprimé.

Jean Mayorr, en 1674, affirme que l'air se compose, *pour une partie seulement*, d'un principe plus actif, qui intervient dans les combustions, la respiration, la formation de la rouille, la transformation de la « marchasite » (2) en « vitriol » (3).

(1) Acétate de plomb.
(2) Pyrite de fer.
(3) Sulfate ferreux.

En 1757, Black montra que les animaux, en respirant, transforment une partie de l'air en *air fixe* (1), identique à celui de la combustion du charbon et précipitant l'eau de chaux.

***

La découverte du *platine* fut un événement capital dans l'histoire des éléments. Connu depuis longtemps par les Espagnols en Amérique, il passait pour une variété d'argent (*plata*, en espagnol) de mauvaise qualité, parce qu'infusible et inalliable : d'où le nom qu'on lui donna par mépris (*platina*, petit argent). Introduit en Europe en 1740, il fut reconnu en 1752 par Scheffer pour un métal nouveau, différent des sept déjà connus.

***

La théorie du phlogistique de Stahl (1660-1734) enraya pour longtemps le progrès de la chimie. Ce savant connaissait parfaitement que les métaux communs augmentent de poids pendant leur calcination à l'air; c'est, enseignait-il, que le phlogistique, plus léger que l'air, soulève les corps qui y sont unis. Vient-il à quitter ces corps, cette poussée vers le haut n'existe plus, et les corps sont trouvés plus lourds.

Au lieu de notre relation :

$$\begin{array}{ccccc} \text{oxyde} & = & \text{métal} & + & \text{oxygène,} \\ p & = & p' & + & p'' \end{array}$$

il admettait donc :

$$\begin{array}{ccccc} \text{terre métallique} \downarrow & + & \text{phlogistique} \uparrow & = & \text{métal} \downarrow \\ p & - & p'' & = & p' \end{array}$$

Scheele, dans son *Traité chimique de l'air et du feu* paru en allemand en 1777, donna, avec figure à l'appui, la première analyse quantitative de l'air : un mélange humide de soufre et de fer, placé dans une éprouvette pleine d'air et renversée sur l'eau, absorba peu à peu l'*air déphlogistiqué* (2), dont la proportion fut trouvée de 1/4. Ce chimiste montra aussi que le graphite n'est que du charbon. Priestley (1733-1804) observa que les végétaux peuvent vivre dans l'*air fixe* en régénérant l'air commun et que ceci n'a lieu qu'à la lumière du jour. Il reconnut aussi que le charbon brûle dans l'air en donnant de l'*air fixe*, absorbable par la chaux, et un résidu gazeux n'entretenant ni la combustion ni la respiration, et formant les 4/5 de l'air primitif : c'était l'*azote*, qui ne reçut ce nom que quelques années plus tard.

Le 1er août 1777, en chauffant le « mercure calciné *per se* » (3), il obtint un gaz un peu plus dense que l'air commun, entretenant

(1) Gaz carbonique.
(2) Oxygène.
(3) Oxyde mercurique obtenu en chauffant modérément le mercure à l'air.

mieux la combustion d'une chandelle et la respiration des animaux. Il l'appela *air déphlogistiqué* ou *air vital* : c'était notre oxygène. Cet ensemble d'expérience fixait la composition de l'air. Cependant Priestley, le dernier partisan notoire du phlogistique, était si imbu de cette théorie, qu'il ne put pas, si invraisemblable que cela nous paraisse, interpréter correctement ses expériences.

3e période : de Lavoisier à Prout.

Il était réservé à l'esprit clairvoyant de Lavoisier (1743-1794) de renverser définitivement la théorie stérilisante du phlogistique et de fonder la chimie sur des bases rationnelles. Instruit, et très documenté sur les travaux de son époque, il eut le courage de faire table rase de toutes les erreurs passées. Il montra que l'eau ne se convertit pas en terre, que dans l'expérience de Priestley, le « mercure calciné *per se* » ne fait que restituer le gaz qu'il avait pris à l'air. Lavoisier indiqua que toute substance peut, en principe, prendre les trois états, *solide*, *liquide*, et *aériforme*. Il appela *corps simples* les derniers termes de l'analyse, entre autres les métaux ; il suggéra, par un trait de génie, que les terres (chaux, magnésie, alumine, etc.) « seraient peut-être des oxydes métalliques ».

Il fut dans l'erreur cependant quand il admit que tous les acides sont oxygénés, et par suite que l'*acide muriatique* (1), retiré du sel commun, est une combinaison de l'oxygène avec un corps simple, le *radical muriatique*. Lavoisier et Laplace montrèrent que l'eau n'est pas un élément ; elle est composée d'air inflammable et d'air vital ou oxygène.

La *nomenclature chimique* des corps composés, en 1787, consacra définitivement la distinction des corps simples et composés, telle que nous l'entendons aujourd'hui,

Dès lors, les découvertes se succèdent rapidement.

Davy (1778-1829) isole par électrolyse le potassium et le sodium, expérience qui servit de base à Berzelius pour sa classification électrochimique des corps simples. Davy électrolysa aussi l'*acide muriatique*, ce qui lui donna de l'hydrogène et un autre corps simple, le prétendu *acide muriatique oxygéné*, désigné désormais sous le nom de *chlore*. Ainsi la seule erreur, peut-on dire, qui subsistait dans les immortels travaux de Lavoisier, disparut de la théorie des éléments.

L'iode, le brome et les autres éléments découverts par la suite vinrent se ranger à côté des éléments plus anciennement connus.

Le nombre des éléments augmenta beaucoup avec les progrès de la minéralogie et de l'analyse chimique. Les procédés si sensibles de l'analyse spectrale (Wollaston, 1802 et Fraunhofer, 1815) permirent de rechercher les éléments rares des minéraux terrestres et d'établir la composition du Soleil et des astres les plus lointains.

La loi si importante, et plus spécialement chimique, de la *conservation des éléments* à travers toutes leurs transformations fut

(1) Acide chlorhydrique.

admise, au moins implicitement, et compléta la *loi de la conservation de la masse*, reconnue depuis Lavoisier.

Des travaux de Boyle, de Berthollet et d'autres chimistes se dégagea peu à peu la notion fondamentale de *corps défini* ou *corps pur*.

Dalton, le véritable fondateur de la théorie atomique moderne, énonça en 1808 la *loi des proportions multiples*, souvent défigurée par ses successeurs et qui permit d'édifier les divers systèmes, plus ou moins arbitraires, de *nombres proportionnels* et de *notation chimique*. Dalton lui-même dressa, en prenant $H = 1$, un tableau de nombres proportionnels qui traduisait bien, aux erreurs près dues aux méthodes d'analyse, la composition des corps définis. Berzelius perfectionna ce tableau en tenant compte des modes de formation et de décomposition des corps, des analogies, et en visant à la simplicité. Il prenait arbitrairement $O = 100$, mais si l'on rapporte ses nombres à $H = 1$, on reconnait qu'ils sont plus voisins que ceux de Dalton des valeurs actuellement admises.

Les successeurs de ces deux savants, principalement Gerhardt, s'appuyèrent, pour perfectionner la notation, sur les mêmes principes, qui auraient certainement suffi pour conduire, péniblement il est vrai, à la notation moderne. Ils firent aussi état, dans une certaine mesure, de la *loi de Dulong et Petit* (1819), de la *loi de Mitscherlich* sur l'isomorphisme (1819), et surtout des *lois de Gay-Lussac* sur les volumes gazeux dans les combinaisons (1808), ainsi que de l'*hypothèse d'Avogadro* (1811) issue de ces dernières lois.

Ainsi fut créée, après de longs tâtonnements, la notation actuelle, *par des considérations presque exclusivement chimiques*. Le fait que toutes les molécules-gramme des corps volatils occupent, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même volume, apparaît dès lors comme l'expression d'une grande loi naturelle : on doit donc parler ici non de l'*hypothèse*, mais de la *loi* d'Avogadro. Celle-ci fut complétée plus tard par la *loi de la pression osmotique* et par les lois — conséquences théoriques de cette dernière — de la *cryoscopie* et de l'*ébullioscopie*. Ces lois démontrent que les masses atomiques et les masses moléculaires méritent le nom qu'elles ont reçu : elles sont proportionnelles aux masses vraies des atomes et des molécules imperceptibles à nos sens (1).

Tous ces travaux laissaient intacte l'indépendance mutuelle des divers éléments, dont le nombre s'éleva jusqu'à 80 environ. On s'éloignait de plus en plus de l'hypothèse philosophique d'un élément unique et de l'hypothèse *a priori* des trois ou quatre éléments des anciens (2).

(1) Il est curieux que dans les exposés des lois de la chimie on passe généralement sous silence la *loi de la conservation des éléments*, en insistant par contre sur la *loi des proportions définies*, dont l'énoncé n'est qu'un simple truisme. Au sujet de l'histoire de la notation chimique, on lira avec fruit le remarquable exposé de Lespieau : « La molecule chimique » (voir la *Bibliographie*).

(2) Au cours de ses travaux sur les oxydes graphitiques, Brodie, en 1855, admit la transformation de l'atome de carbone ($C = 12$) en un atome ($Gr = 33$), suivant la relation $11 C = 4 Gr$. Cette théorie n'a pas survécu à son auteur.

4e période : De Prout à nos jours.

Mais voici que deux découvertes retentissantes vinrent remettre en question la notion même d'élément.

En 1815, Prout annonça (1) que les masses atomiques, rapportées à $H = 1$, de tous les éléments connus, étaient des nombres entiers; assertion bientôt reconnue inexacte, d'autant plus que l'auteur, qui avait conservé l'anonymat, avait admis, par ignorance ou pour les besoins de la cause, les masses atomiques les plus arbitraires.

Cet échec discrédita la théorie atomique dans l'esprit de beaucoup de chimistes, mais fit naître chez d'autres l'intuition qu'une loi analogue serait découverte quand les masses atomiques seraient connues plus exactement.

La seconde découverte s'imposa immédiatement comme l'expression réelle d'une loi. Il s'agit des *familles naturelles des éléments*.

En 1859, J. B. Dumas (2), s'appuyant à la fois sur des analogies chimiques et sur des idées théoriques apparentées à celles de Prout, rangea les métalloïdes « réputés simples » en familles naturelles encore adoptées aujourd'hui.

En 1862, de Chancourtois, dans un travail (3) alors peu remarqué, fit connaître sa *vis tellurique*, qui renferme aussi quelques parties de la classification périodique.

Indépendamment l'un de l'autre, Newlands (4) en Angleterre et Lothar Meyer (5) en Allemagne, annoncèrent, que si l'on range les éléments par ordre de masses atomiques croissantes, on rencontre, au bout d'une certaine période, de nouveaux éléments analogues respectivement à ceux qui les précèdent.

Le mérite revient cependant à D. J. Mendelejeff (6), qui du reste a rendu justice à ses devanciers, d'avoir développé la *classification périodique des éléments*, à laquelle reste attaché son nom. Ce tableau, ses imperfections et ses lacunes, la hardiesse et la justesse des prédictions que l'auteur énonça au sujet d'éléments restant à découvrir, sont présents à tous les esprits. Il suffira de rappeler que les éléments des *gaz rares* de l'atmosphère vinrent se ranger sans peine, ultérieurement, dans une colonne supplémentaire du tableau.

Depuis cette découverte, les esprits non prévenus ne doutèrent plus de la parenté des divers « éléments » et Crookes n'hésita pas (7) à imaginer le « protyle », matière fondamentale dont tous les

(1) *Ann. of Philos.*, 1815, t. **6**, p. 231; 1816, t. **7**, p. 111.

(2) J. Dumas, « Mémoire sur les équivalents des corps simples », *Ann. Chim. et Phys.* (3), 1859, t. **50**, p. 129.

(3) A. E. Beguyer de Chancourtois, « Vis tellurique, classement naturel des corps simples ou radicaux au moyen d'un système hélicoïdal et numérique », Paris, chez Mallet-Bachelier, 1863.

(4) *Chem. News*, 1864, t. **32**, p. 21, 192.

(5) « Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neuberechnet », 1883.

(6) *Zeit. Chem.*, 1869, p. 405; *Ann. Chem.*, 1833, suppl., t. **8**, p. 133.

(7) « Die Genesis der Elemente », Braunschweig, 1888. — Voir aussi : W. Preyer, « Das genetische System der chemischen Elemente », 1893.

atomes seraient issus. La nature de cette parenté ne devait cependant être établie qu'un demi-siècle plus tard, à la suite des travaux suscités par la découverte de la *radioactivité*.

* * *

Cette découverte remonte à Henri Becquerel, qui en 1896 observa que les composés de l'uranium impressionnent à distance, même à travers une lame d'aluminium, la plaque photographique. En 1898, Pierre Curie et Mme Curie eurent la gloire, en découvrant le radium, d'ouvrir définitivement à la recherche le champ immense de la radioactivité. Les développements de cette branche nouvelle de la science sont trop près de nous pour qu'il soit nécessaire de les rappeler en détail. On connait les familles d'éléments engendrées par ces transformations radioactives, qui sont des propriétés *strictement additives* de certains atomes (U, Th, Ra, etc.), puisqu'elles se montrent indépendantes de leur forme de combinaison et même des facteurs (température, pression, etc.) par lesquels nous modifions ordinairement la vitesse ou la nature des transformations chimiques.

Les travaux récents, surtout ceux de Moseley, assignent à chaque élément un *nombre atomique*, numéro d'ordre de cet élément dans la classification périodique, et dont certaines propriétés atomiques (constitution des spectres de rayons X) sont des fonctions particulièrement simples.

La classification périodique se présente ainsi rajeunie, avec de rares lacunes et sous une forme qui paraît définitive.

Une même case de la classification peut renfermer plusieurs atomes (isotopes) qui diffèrent par leurs masses (hétérobares) mais ont le même nombre atomique et les mêmes propriétés chimiques (Soddy, Aston, etc.). L'ensemble ou *pléiade* des atomes isotopes (Fajans) de même nombre atomique ne constitue qu'un seul et même élément. Désormais s'impose au chimiste la distinction de l'atome, de l'élément (ensemble des atomes de même nombre de Moseley) et du corps simple (1) (corps pur formé d'atomes d'un seul élément), sur laquelle Urbain (2) a justement insisté.

L'atome d'hydrogène est constitué par un noyau positif ou *proton* (+), de masse $\frac{1,008}{6,7.10^{23}}$ grammes, et d'un corpuscule négatif

(1) En disant que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène, nous ne voulons pas exprimer qu'elle renferme les *corps simples* désignés sous ce nom, mais seulement les *atomes* de ces corps simples; de même les *hydrates de carbone* ne renferment tout formés ni eau, ni graphite ou diamant.

Le mercure en vapeurs, bien que monoatomique et par suite de formule Hg^1, n'est pas *l'élément mercure*, c'est *un corps*.

Pour supprimer l'ambiguïté du langage, on pourrait appeler *oxygénium*, l'élément commun à l'oxygène (O^2) et à l'ozone (O^3); malheureusement cette nomenclature ne serait pas d'une application générale, le terme *silicium*, par exemple, désignant à la fois l'élément et le corps simple.

(2) Voir la *Bibliographie*.

ou *électron* (⊖), de masse négligeable par rapport au premier. Les autres atomes sont formés d'électrons, de noyaux d'hydrogène et de noyaux d'hélium ; ce dernier noyau, de masse $\frac{4}{6,7.10^{23}}$ grammes, formé, avec légère perte de masse, de quatre noyaux d'hydrogène (1). Les masses des divers *atomes*, sauf l'hydrogène, sont exprimées, pour He = 4 ou O = 16, par des nombres entiers : ainsi revit, sous une forme modifiée, la vieille hypothèse de Prout (2).

L'identité de l'électricité avec la matière apparaît alors clairement. Les protons *libres* constituent le cation hydrogène ; les électrons libres forment les rayons catodiques et les particules β, qui ressuscitent d'une façon inattendue l'ancienne théorie de l'émission.

Si l'on admet que l'éther (○) des physiciens est également granulaire, l'univers matériel n'est formé que de 3 sortes de particules irréductibles (⊕ ○ ⊖), dont les mouvements sont la cause de tous les phénomènes.

De nombreux points restent à résoudre : la radioactivité n'est-elle

Evolution des théories sur les constituants ultimes de la matière.

1. Hommes primitifs....	Une infinité de matières indépendantes.
2. Philosophes et alchimistes	A) Un seul élément (l'air ou l'eau, etc., ou un élément inconnaissable). B) Plusieurs éléments (eau, air, terre et feu; mercure, soufre, arsenic, sel des philosophes).
3. Chimistes depuis Lavoisier..............	80 éléments environ.
4. Hypothèse de Prout.	Un seul élément : l'hydrogène.
5. Classification périodique..............	Les soi-disants éléments sont parents entre eux et il y a nécessairement un ou plusieurs éléments vrais qui les engendrent tous.
6. Théorie actuelle......	2 éléments : le proton et l'électron, avec en plus l'éther, si on l'admet comme matériel ......

(1) Un atome de nombre atomique p renferme dans son noyau $n + p$ protons et n électrons; la couronne compte p électrons. La valeur de n différencie les divers isotopes de l'élément n° p (sauf les *isotopes isobares*, s'il y en a).

pas une propriété de *tous* les atomes, à des degrés divers? Quelle est l'origine des éléments non intégrés dans les séries radioactives connues? Quelle est la structure intime des atomes, dont les symé-

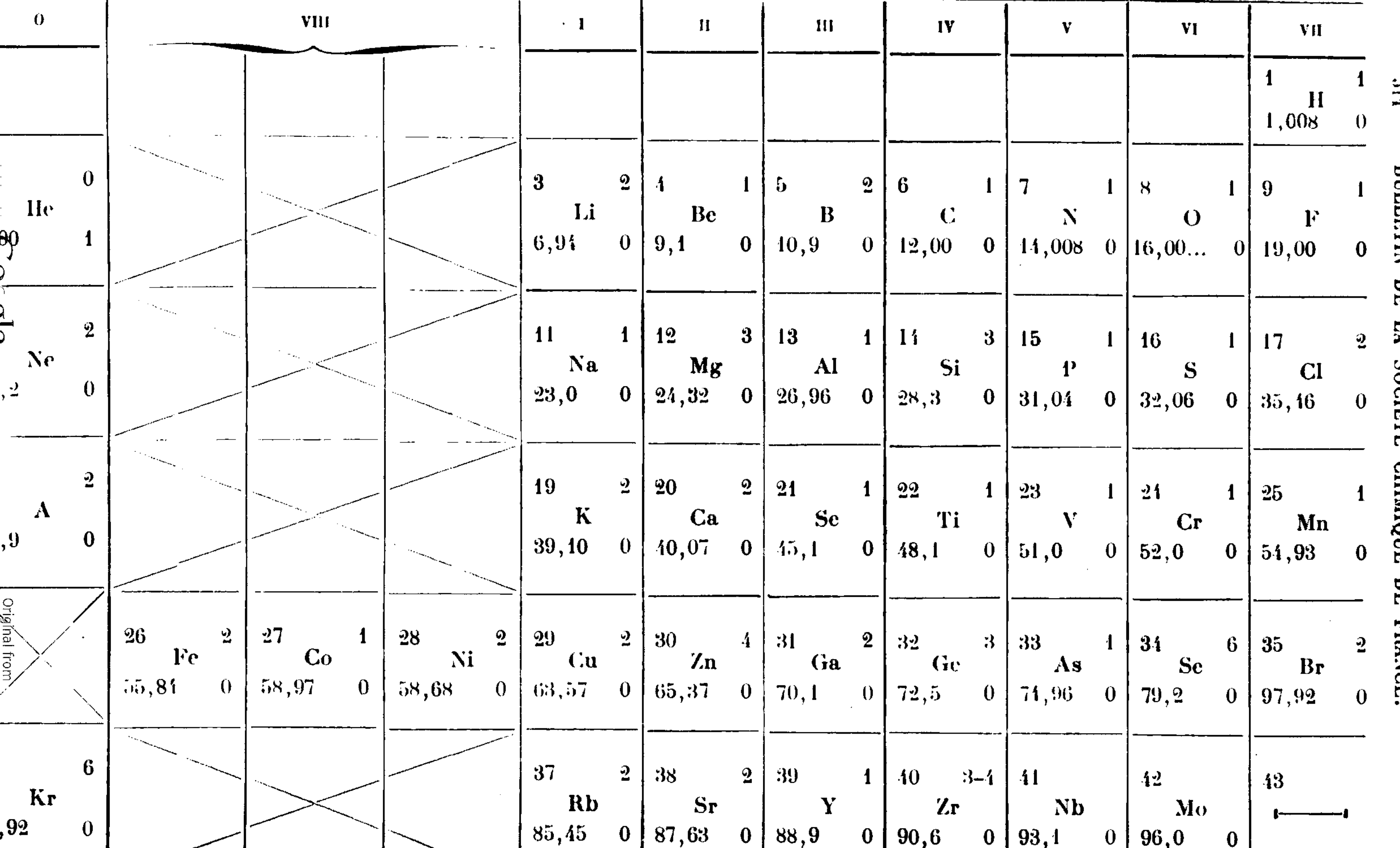
Schéma de l'*Analyse*.

CATÉGORIES	NOMBRE DES REPRÉSENTANTS
Mélanges hétérogènes..........	Une infinité, avec toutes les transitions.
↓ (analyse mécanique).	
Mélanges homogènes...........	Une infinité, avec toutes les transitions.
↓ (analyse physico-chimique).	
Corps purs....................	Quelques centaines de mille connus, une infinité possibles.
↓ (analyse élémentaire avec *isolement* des éléments).	
Corps simples................	Davantage que d'éléments, en principe, à cause des variétés allotropiques, mais certains non « isolés » (1).
↓ (Détermination des masses atomiques).	
Eléments......................	92 prévus, 87 déterminés (2).
↓ (analyse de MOSELEY).	
Isotopes......................	Plus que d'éléments : au moins 176.
↓ (analyse ultra-chimique).	
Particules ultimes.............	2.
Proton (+) ↙ ↘ Electron (−)	

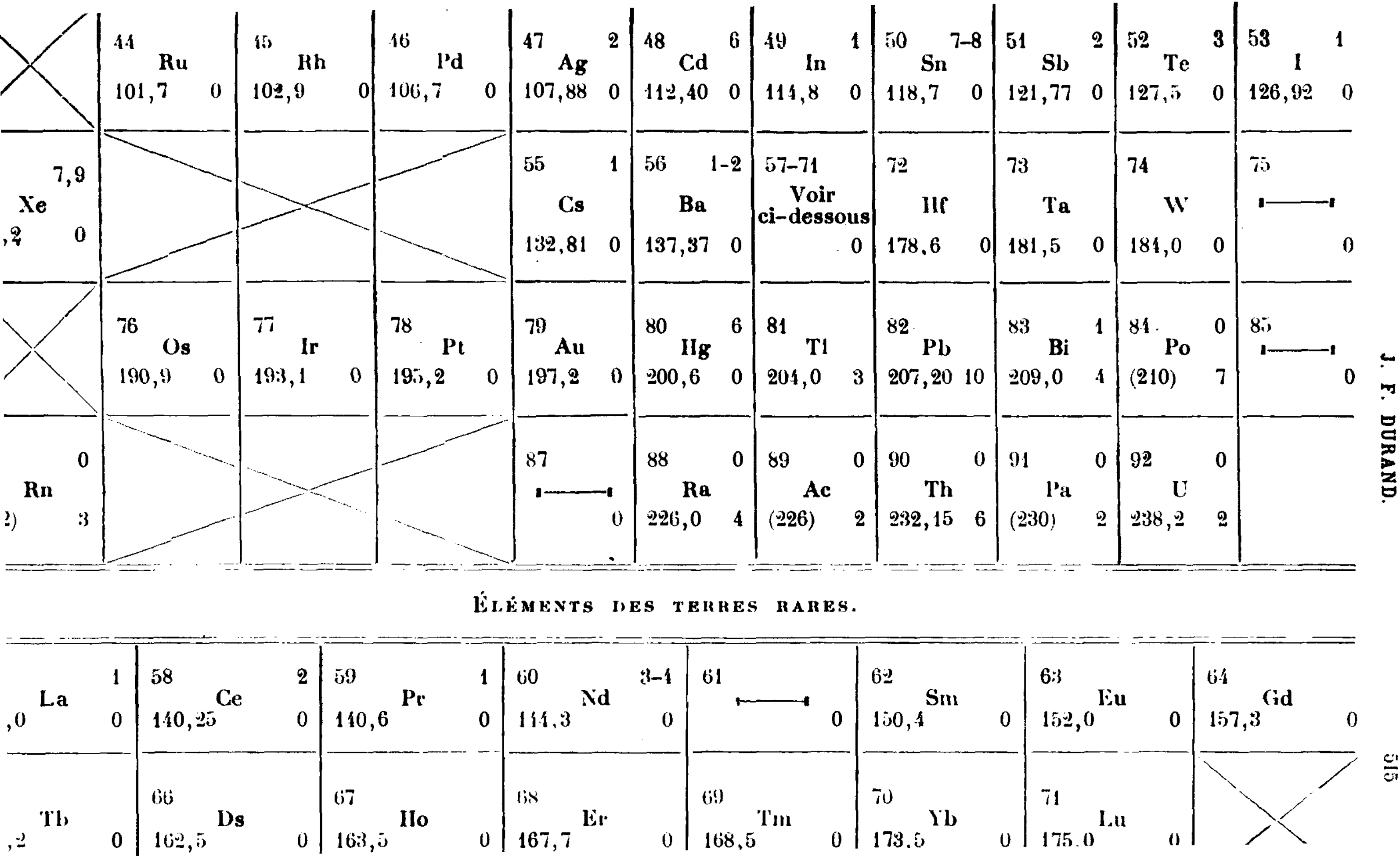
(1) De même que nous connaissons des éléments (He, etc.) qui ne forment que des corps simples, il n'est pas absurde d'en concevoir, qui ne seraient pas « isolables » et ne formeraient que des composés.

L'élément fluor a été dans ce cas avant les travaux de Moissan (« isolement » du fluor F^2).

(2) Il n'est pas fait état ici, faute de données précises, de la découverte annoncée récemment en Allemagne par Noddack et Mlle Tacke, dans le minerai *colombite*, des éléments nos 43 et 75.



0	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
										1 1 H 1,008 0
0 He 00 1				3 2 Li 6,94 0	4 1 Be 9,1 0	5 2 B 10,9 0	6 1 C 12,00 0	7 1 N 14,008 0	8 1 O 16,00... 0	9 1 F 19,00 0
2 Ne ,2 0				11 1 Na 23,0 0	12 3 Mg 24,32 0	13 1 Al 26,96 0	14 3 Si 28,3 0	15 1 P 31,04 0	16 1 S 32,06 0	17 2 Cl 35,46 0
2 A ,9 0				19 2 K 39,10 0	20 2 Ca 40,07 0	21 1 Sc 45,1 0	22 1 Ti 48,1 0	23 1 V 51,0 0	24 1 Cr 52,0 0	25 1 Mn 54,93 0
	26 2 Fe 55,84 0	27 1 Co 58,97 0	28 2 Ni 58,68 0	29 2 Cu 63,57 0	30 4 Zn 65,37 0	31 2 Ga 70,1 0	32 3 Ge 72,5 0	33 1 As 74,96 0	34 6 Se 79,2 0	35 2 Br 97,92 0
6 Kr ,92 0				37 2 Rb 85,45 0	38 2 Sr 87,63 0	39 1 Y 88,9 0	40 3–4 Zr 90,6 0	41 Nb 93,1 0	42 Mo 96,0 0	43 ——



	44 Ru 101,7 0	45 Rh 102,9 0	46 Pd 106,7 0	47 2 Ag 107,88 0	48 6 Cd 112,40 0	49 1 In 114,8 0	50 7-8 Sn 118,7 0	51 2 Sb 121,77 0	52 3 Te 127,5 0	53 1 I 126,92 0
7,9 Xe ,2 0				55 1 Cs 132,81 0	56 1-2 Ba 137,37 0	57-71 Voir ci-dessous 0	72 Hf 178,6 0	73 Ta 181,5 0	74 W 184,0 0	75 ——— 0
	76 Os 190,9 0	77 Ir 193,1 0	78 Pt 195,2 0	79 Au 197,2 0	80 6 Hg 200,6 0	81 Tl 204,0 3	82 Pb 207,20 10	83 1 Bi 209,0 4	84 0 Po (210) 7	85 ——— 0
0 Rn 2) 3				87 ——— 0	88 0 Ra 226,0 4	89 0 Ac (226) 2	90 0 Th 232,15 6	91 0 Pa (230) 2	92 0 U 238,2 2	

ÉLÉMENTS DES TERRES RARES.

1 La ,0 0	58 2 Ce 140,25 0	59 1 Pr 140,6 0	60 3-4 Nd 144,3 0	61 ——— 0	62 Sm 150,4 0	63 Eu 152,0 0	64 Gd 157,3 0
Tb ,2 0	66 Ds 162,5 0	67 Ho 163,5 0	68 Er 167,7 0	69 Tm 168,5 0	70 Yb 173,5 0	71 Lu 175,0 0	

mas de Bohr et de ses émules ne nous ont fourni jusqu'ici qu'une image encore insuffisamment précise? La réponse à ces questions sera l'œuvre des générations à venir (1).

* * *

L'évolution des théories sur les *constituants ultimes* de la matière, qui sont les *éléments de la matière au sens philosophique du mot* est résumée dans un tableau (Voir page 512).

On peut aussi résumer en un tableau *l'analyse*, qui à partir des corps de la nature conduit, dans le cas le plus général, à la connaissance de leurs constituants ultimes (Voir page 513).

* * *

Pour terminer cet exposé relatif à la notion d'élément, il reste à donner le tableau résumant la classification périodique; j'aurai souvent l'occasion d'y faire appel (Voir pages 514 et 515).

Dans ce tableau, le nombre inscrit en haut et à gauche de chaque case est son nombre de Moseley. Le nombre inscrit à droite et en haut indique combien d'isotopes ont été reconnus *dans l'élément commun, non intégré dans les transformations radioactives connues* : ainsi Ne [2] indique le néon est un mélange de deux isotopes ; N [1] que l'azote est formé d'atomes tous identiques; Rn [0] que l'élément n° 86 n'est pas connu en dehors des séries radioactives ; l'absence de l'indication signifie que la recherche du nombre des isotopes dans l'élément commun n'a pas été faite.

Le nombre inscrit à droite et en bas d'une case indique combien d'isotopes *intégrés dans les séries radioactives connues* appartiennent à cette case.

Le symbole inscrit dans une case est celui de *l'élément commun* (pur ou mélange d'isotopes), quand il existe, et alors, la masse atomique indiquée (à gauche et en bas) est celle de cet élément pur, ou la masse atomique moyenne en mélange ; à défaut, le symbole et la masse atomique adoptés sont ceux du plus stable des isotopes dans les séries radioactives (2). Les masses atomiques inscrites entre parenthèse ne sont pas connues avec certitude.

Il n'a pas été tenu compte, faute de données précises, de la radioactivité du potassium et du rubidium, qui portent à 46 le nombre des *atomes* différents reconnus comme faisant partie à titre d'origine, d'intermédiaire, ou de terme final, d'une des séries radioactives connues (3).

(1) Lorsque le *radium*, sous forme de sulfate par exemple, se désintègre en *radon* et *hélium*, que deviennent les atomes de *soufre* et d'*oxygène* qui l'accompagnaient dans la molécule? Aucun savant, à ma connaissance, n'a pensé à s'en occuper. Je suggère la question sans avoir les moyens de l'étudier.

(2) On sait que des symboles différents sont attribués aux divers atomes isotopes des séries radioactives : par exemple Io est isotope de Th.

(3) Ceci, en supposant, ce qui est probable, qu'un seul des 2 isotopes de chacun de ces éléments (K et Rb) soit radioactif. On ignore si le *plomb commun*, dont la masse atomique est parfaitement définie (Baxter, Richards et Wadsworth, Honigsschmid et Horovitz) quelle que soit sa provenance, est formé d'isotopes distincts de ceux qui se rencontrent comme *terminus* dans les séries radioactives.

Notons que la condition de ne pas laisser de vides entre deux éléments de nombres atomiques consécutifs, oblige à inscrire l'élément H dans la colonne des halogènes.

On ne connait pas d'élément de nombre atomique zéro, bien que l'existence, suggérée par Perrin, d'un tel élément, ne soit pas impossible *a priori*.

II. — Le Globe terrestre.

A. — *Position de la Terre dans l'Univers* (1).

On connaît aujourd'hui l'essentiel sur la distribution des astres et la place de la Terre parmi eux.

Notre *univers immédiat* est le système solaire : un astre central, le Soleil, autour duquel gravitent des comètes, des astéroïdes, des planètes; parmi ces dernières, la Terre, avec la Lune pour satellite (2).

Beaucoup plus éloignées de nous sont les étoiles visibles à l'œil nu ou avec les meilleurs télescopes. L'ensemble de ces étoiles est réparti, suivant une spirale confuse, dans une immense lentille et forme notre *univers élargi*. Le Soleil est situé dans les environs du centre de cette lentille. La tranche moyenne de celle-ci, dans laquelle se trouvent le plus grand nombre d'étoiles, forme la « voie lactée » qu'on admire pendant les nuits pures : d'où le nom de *Galaxie* donné à notre univers élargi. Toutes les étoiles (3) de la Galaxie sont autant de soleils, qui peuvent entraîner comme le nôtre un cortège de planètes. Leur température, suivant leur stade d'évolution, varie de 3000 à 20000 degrés environ.

Leurs distances à nous, du moins celles effectivement mesurées, varient de 4 à 2000 ou 3000 années-lumière. La dimension minima de la lentille formant la Galaxie serait 5000 à 6000 années-lumière, la dimension maxima (diamétrale) 15000 à 20000 années-lumière (4). La Galaxie comprend aussi des *nébuleuses planétaires* et des *nébuleuses diffuses*; dans la théorie de Laplace, même plus ou moins modifiée, ces formes ont précédé, pour notre système solaire et pour les étoiles, les aspects sous lesquels nous les voyons aujourd'hui.

Au delà de la Galaxie, à des distances prodigieuses de ses dernières étoiles, sont des millions de *nébuleuses spirales* : ce sont là

(1) Pour un exposé plus détaillé voir un article (illustré) du général Bourgeois dans *La Science et la Vie* de mars 1925.

(2) L'Observatoire de Hambourg a récemment signalé un second satellite, à 4200 km. seulement de la surface de la Terre. Sa vitesse orbitale serait d'environ 6 $\frac{\text{km.}}{\text{sec.}}$ et son diamètre 139 m.

(3) Au nombre de 35 milliards environ, d'après les évaluations récentes de F. H. Seares et T. I. van Rhijn.

(4) Shapley donne des nombres bien plus grands, mais qui ont été contestés par plusieurs astronomes.

autant d'univers analogues à la Galaxie, et que leur éloignement seul — jusqu'à des centaines de millions d'années-lumière — nous fait voir sous cette forme diffuse. Leur ensemble forme l'*Univers général* ou *Cosmos*, illimité et infini dans la théorie classique, illimité mais fini dans des théories différentes. L'esprit demeure confondu devant une si prodigieuse grandeur. Nous voilà loin des vues primitives « géocentriques », qui faisaient de notre Globe minuscule le centre de l'Univers!

De l'étude du ciel, avec le concours combiné du télescope, du spectroscope et de l'analyse mathématique, se dégagent les deux lois universelles suivantes :

1° La *vitesse de la lumière* et la *loi de l'attraction newtonnienne* sont les mêmes dans tout l'Univers;

2° Les *éléments chimiques* qui constituent les astres, même les plus éloignés, sont identiques à ceux du Globe terrestre, constatation particulièrement intéressante pour notre sujet. Même si deux ou trois éléments, comme on l'a annoncé, existaient dans des astres lointains sans qu'on les connaisse sur la Terre, il faudrait se rappeler que l'*hélium* fut découvert dans le Soleil avant qu'on l'ait signalé sur notre Globe dans des minéraux et dans l'atmosphère.

B. — *La structure générale de la Terre.*

La planète que nous habitons a sensiblement la forme d'un ellipsoïde de révolution aplati, très voisin d'une sphère; son rayon moyen, sans tenir compte de l'atmosphère, est 6366 km.

On distingue dans cette sphère plusieurs enveloppes concentriques, révélées par l'observation directe ou par la théorie. Ce sont, de l'extérieur à l'intérieur :

1° L'*atmosphère* (ἀτμός, vapeur), mélange gazeux sensiblement homogène *à une altitude donnée*.

Sa hauteur dépasse sûrement 200 et peut-être 600 km. L'homme a pu s'élever dans l'atmosphère jusqu'à 12000 m. environ à l'aide des aéroplanes (1); les ballons-sondes (sans pilote) ont fourni des renseignements jusqu'à 35000 m. (2).

Pour les régions plus élevées, on doit se contenter des résultats fournis par l'examen des étoiles filantes, des aurores boréales, etc., et par des calculs dont les bases sont plus ou moins hypothétiques.

2° L'*hydrosphère* (ὕδωρ, eau), enveloppe discontinue formée principalement par les océans et les mers, recouvre seulement les 71 0/0 environ de la surface du Globe d'une couche d'eau d'épaisseur variable, pouvant atteindre jusqu'à 10000 m. environ (3).

(1) Callizo, le 10 octobre 1924, a battu le record mondial de hauteur en s'élevant à 12066 mètres.

(2) Ballon-sonde lancé par l'Observatoire de Géophysique de Pavie.

(3) Le navire de guerre américain *Nero* a mesuré une profondeur de 9636 m. dans l'Océan Pacifique, entre les Mariannes et les Carolines.

On n'y comprend pas les glaciers, dont l'étendue est du reste insignifiante par rapport aux Océans (1).

3° La *lithosphère* (λίθος, pierre) est la croûte solide superficielle, recouverte en partie par l'hydrosphère. Elle comprend les roches éruptives, cristallophylliennes et sédimentaires.

On l'appelle aussi communément *écorce terrestre;* elle n'a de commun que le nom avec la première écorce qui, dans l'hypothèse de Laplace, recouvrit le Globe encore fluide, au début de son refroidissement, et dont aucun fragment non remanié n'est parvenu jusqu'à nous.

Nous ne connaissons la lithosphère que jusqu'à une faible profondeur par les tranchées, carrières, mines, puits et sondages. Les trous les plus profonds que l'homme ait jamais forés ne dépassent guère 2000 m.

Dans tous les sondages effectués, on a observé qu'à quelques mètres au-dessous du sol la température est indépendante des influences saisonnières. En creusant davantage, la température augmente *en moyenne* de 1° pour 30 m. de profondeur. Ce « degré géothermique » n'est pas constant sur tout le Globe; il est plus petit en particulier, dans le voisinage des volcans en activité ou même éteints (2).

Cette chaleur interne, sans influence notable sur les phénomènes de la surface — régis seulement par la chaleur et la lumière solaires — reste dans la science moderne ce que l'on peut concéder au « feu central » des Anciens. Rien ne prouve que l'accroissement de température, rattaché par les uns à la masse fondue originelle, par d'autres à des phénomènes chimiques ou radioactifs (3), se poursuive régulièrement avec la profondeur. Ce phénomène n'en impose pas moins à la lithosphère une limite d'épaisseur, qui suivant les points du Globe et aussi suivant les auteurs varierait de 10 à 150 km.

La plus grande altitude de la lithosphère au-dessus de l'océan est celle du Mont Everest (8800 m.) dans l'Himalaya ; elle égale presque la plus forte profondeur des fosses océaniques et n'atteint que 1/700 environ du rayon terrestre.

La *biosphère* (βίος, vie) ou domaine de la vie comprend la partie

1. La distinction de l'atmosphère et de l'hydrosphère, très nette au point de vue de l'*état physique*, est arbitraire pour les *constituants immédiats :* l'eau pénètre en vapeurs dans les couches inférieures de l'atmosphère, et les mers renferment en solution les constituants gazeux de l'air.

(2) Une mine de la Silésie atteint 2003 m.; la température du fond est 69°,3.

La mine de Morrovelho, dans l'état de Minas Gerràes, au Brésil, a une profondeur de 2020 m.

La mine la plus profonde du Globe est la *City Deep* au Transvaal : elle atteint 2135 m. Le degré géothermique au fond de la mine est 157 m., et la température 33°,8 seulement. (D'après H. Degoutin, « Les mines les plus profondes du Monde », dans *Mines et carrières*, août 1925.)

(3) Voir à ce sujet un article de Sokolow, dans *Le Radium* de mai 1924.

inférieure (troposphère) de l'atmosphère — riche en oxygène, en vapeur d'eau et préservée en partie des rayons ultra-violets du Soleil —, toute l'hydrosphère, enfin la surface de la lithosphère, qu'elle pénètre à une faible profondeur (terre végétale, cavernes) (1).

4° La *Pyrosphère* (πῦρ, πυρός, feu) est la région où existe le magma inconnu qui, lors des éruptions, fournit les roches éruptives. On se le représente comme essentiellement formé de silicates, portés à une température élevée. Aux pressions énormes que supporte ce milieu il est difficile d'assigner un nom à l'état physique réel de la matière, pâteux ou solide suivant les auteurs.

5° La *barysphère* (βαρύς, lourd) est la partie centrale du Globe, concentrique à celui-ci. En donnant à la barysphère un rayon de 5000 km., son volume est égal à $\frac{5000^3}{6400^3}$ soit environ $\frac{25}{40}$ de celui de la Terre. La densité absolue moyenne de celle-ci étant 5,5, et 2,5 $\frac{g}{cm^3}$ environ celle des couches supérieures à la barysphère, la relation :

$$5{,}5V = 2{,}5 \cdot \frac{15}{40} \cdot V + x \cdot \frac{25}{40} \cdot V$$

donne $x = 7 \frac{g}{cm^3}$ environ pour densité absolue de la barysphère : c'est un peu moins que la densité du fer (2).

Dans ces conditions, même en tenant compte de l'accroissement de la densité due à la pression, il est vraisemblable que la barysphère est formée surtout de métaux, où le fer doit dominer (3).

Les calculs relatifs à la vitesse de propagation des ébranlements sismiques suivant un diamètre de la Terre assignent à la barysphère une rigidité supérieure à celle de l'acier; cette masse est donc solide, ou du moins sous un état pratiquement comparable à l'état solide (4).

La coupe schématique du Globe représentée ici a été établie en accordant à la barysphère un rayon de 4920 km. et à l'atmosphère une hauteur de 200 km. A l'échelle de la figure, la croûte solide,

(1) Si dans l'hydrosphère on comprenait tout le domaine de l'eau, liquide, vapeur, ou d'imprégnation, elle se confondrait avec la biosphère.

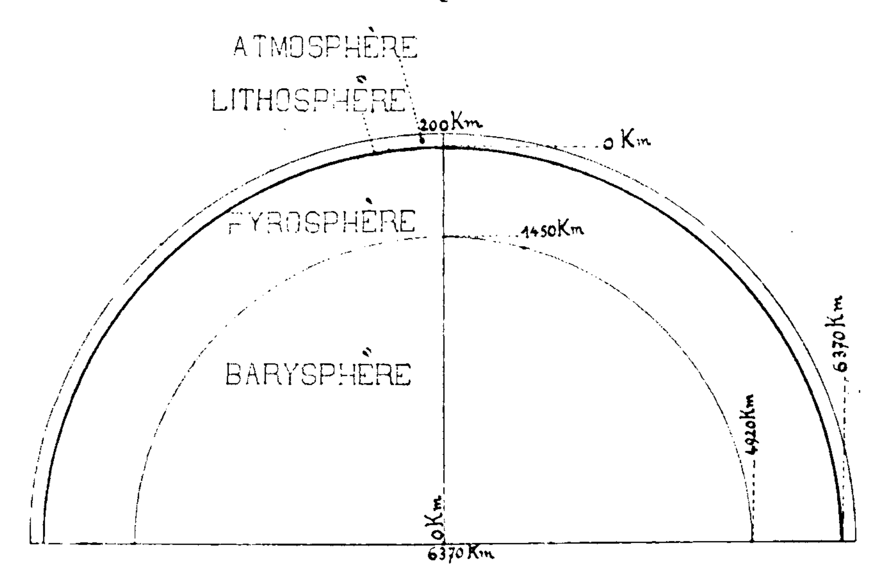
(2) Suivant Nordenskiold et Wiechert, la densité moyenne des couches extérieures — lithosphère et pyrosphère — serait 3,2 environ. C'est de ces couches extérieures encore en fusion que se serait détachée la Lune, dont la densité moyenne est 3,3; la légère différence entre ces deux nombres s'expliquerait par la basse température de notre satellite.

(3) La composition des aérolithes *holosidères*, considérés comme des fragments de la barysphère de planètes disparues, tend à confirmer cette conception.

(4) On lira avec intérêt l'article d'Émile Belot « L'origine cosmique de l'architecture profonde de la Terre » dans *La Nature*, p. 397; 1924.

supposée de 25 km., est exactement représentée par l'épaisseur du trait.

COUPE SCHÉMATIQUE DE LA TERRE



Les seules enveloppes de la Terre assez bien connues sont l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, surtout dans la zone voisine de leurs contacts mutuels, où se déroule toute l'activité humaine.

C'est ce domaine, que nous appellerons *la surface du Globe*, que nous proposons d'examiner maintenant plus particulièrement.

Pour abréger le langage, on convient d'appeler éléments et minéraux *vadoses*, les éléments et les minéraux de la couche superficielle; *phréatiques*, ceux des profondeurs de la lithosphère ; *junéviles* ceux de la *pyrosphère*.

III. — Le bilan des éléments de la surface du Globe.

A. — *Le dénombrement des éléments à la surface du Globe.*

La liste de ces éléments n'est autre que le tableau, donné plus haut, de la classification périodique : ces éléments, on l'a vu, sont ceux qui forment tout l'Univers.

Il y a quelques restrictions, d'ailleurs enveloppées de doute, à cette identité de composition, et c'est le moment d'y insister.

D'une part deux éléments, qu'on suppose former des gaz très légers, ont été décelés par l'analyse spectrale respectivement dans les nébuleuses et dans le Soleil; on les a nommés *nébulium* et *coronium*. S'ils existent réellement, on se demande quel peut être leur nombre atomique, car leur place n'est certainement pas dans les rares lacunes du tableau périodique.

D'autre part, les couches très élevées de notre atmosphère don-

nent chaque nuit à l'analyse spectrale, surtout dans la lumière de l'aurore boréale, une raie verte que Berthelot attribua au krypton, mais qui n'appartient en réalité à aucun élément connu, ni sur la Terre, ni dans les astres. On a cru qu'elle caractérisait un élément nouveau, le *géocoronium.*

En 1924, le savant norvégien Végard l'attribua à de petits cristaux d'azote solide bombardés par des électrons issus du Soleil. Mais Mac Lennan et Shrum montrèrent ultérieurement que la même raie verte apparaît au laboratoire dans le spectre d'un mélange gazeux d'air et d'un excès d'hélium, à basse température et faible pression : composition et conditions qui sont celles de la haute atmosphère. Le géocoronium serait donc à supprimer de la liste des éléments; le coronium et le nébulium auront peut-être le même sort.

B. — *L'origine et la permanence des éléments de la surface du Globe.*

1° Dans l'hypothèse de Laplace, lorsque la masse qui devait être un jour la Terre fut séparée de la nébuleuse primitive, elle comprenait, et dans certaines proportions, un grand nombre d'éléments. Après la formation de la croûte superficielle, la condensation de matières salines et de l'eau donne naissance aux premières mers, qui occupèrent les creux des premiers plissements.

Les corps qui constituaient alors la lithosphère étaient surtout le quartz, les silicates, les carbonates. De nombreux sels restèrent dissous dans l'eau; l'atmosphère, de composition très différente de celle que nous connaissons, renfermait sans doute beaucoup de gaz carbonique.

Le travail mécanique des forces externes, dues à la chaleur solaire (pluies, gelées, vents) et à l'attraction (marée) fut secondé par la pesanteur, et par les réactions chimiques devenues possibles grâce à la température peu à peu décroissante : ainsi se formèrent les premiers sédiments. L'apparition de la vie, quand la température s'abaissa au-dessous du point de coagulation des albuminoïdes, fit intervenir de grands cycles chimiques où s'engagèrent en grande masse surtout le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, le silicium, le calcium, l'hydrogène.

En gros, tous les terrains formés depuis cette époque lointaine ne sont que des remaniements par voie mécanique (sédiments clastiques), physico-chimique ou chimique (sédiments cristallins) des roches de l'écorce primitive, dont ils renferment les éléments, en qualité et en quantité.

Le chlore, par exemple, qui existe dans le sel des marais salants est bien celui du magma originel. Il renferme, en effet, les deux mêmes isotopes et dans les mêmes proportions, que celui du sel gemme triasique, des chlorures formés lors des éruptions volcaniques (1) et même des météorites (2).

(1) Voir : Ellen GLEDITSCH, *J. Ch. Phys.*, t. **21**, p. 456; 1924.

(2) W. D. HARKINS et S. B. STONE, *Proc. nat. Acad. of Sc.* (U. S. A.), t. **11**, p. 643; 1925.

2° Aux éléments datant de la croûte originelle sont venus s'ajouter cependant, à diverses époques et de nos jours encore, des éléments du magma de la pyrosphère, amenés à la surface par les éruptions et les phénomènes (fumerolles, etc.) qui les suivent. Ces apports de substance et d'éléments *juvéniles* ont consisté surtout en silicium, oxygène et métaux. Les roches éruptives des époques anciennes ont parfois subsisté jusqu'à nous; plus fréquemment l'érosion en a dispersé les éléments dans les sédiments des âges ultérieurs.

3° Nous aurions ainsi établi d'une façon rigoureuse l'*origine* de la *permanence* des éléments à la surface du Globe, si celui-ci n'effectuait aucun échange avec l'espace interplanétaire. Cet espace constitue en quelque sorte pour la Terre une dernière enveloppe, dont les relations avec les autres enveloppes occasionnent des *apports* et des *pertes*.

Les *apports* ont lieu par la chute des *aérolithes*, appelés aussi *bolides* ou *météorites*, et des *poussières cosmiques*. Après avoir douté longtemps des témoignages sur les *pierres tombées du Ciel*, les savants ont accordé le plus grand intérêt à ce phénomène singulier.

Le nombre des chutes bien constatées est aujourd'hui considérable. Daubrée (1) et Stanislas Meunier ont réuni au Muséum national d'Histoire naturelle de Paris une collection d'échantillons de près de 400 chutes, qui s'est encore augmentée depuis (2).

Daubrée distinguait 4 groupes dans les météorites :

a) Les *holosidères* (ὅλος, entier, et σίδηρος, fer), assez rares, où le fer domine, allié à des métaux, surtout au nickel; on y trouve aussi du graphite, des sulfures de fer, un phosphure de fer et de nickel, etc.

b) Les *syssidères* (σύν, avec, et σίδηρος, fer), formées d'une éponge métallique à cavités remplies de péridot et autres minéraux.

c) Les *sporadosidères* (σποραδικός, épars et σίδηρος, fer), très communes, sont pierreuses et contiennent du sulfure de fer, du fer nickelé et du fer chromé.

d) Les *assidères* (α *privatif*, et σίδηρος, fer), très rares et presque privées du fer, renferment du carbone associé à de l'hydrogène et de l'oxygène, sous forme de composés rappelant ceux de notre terre végétale. Leur matière pierreuse est formée de péridot et de pyroxène.

Les éléments rencontrés jusqu'ici dans les météorites sont les suivants :

Fe, S et O en grande quantité; Ni, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Sn, Cu, Al, As, P, K, Na, Ca, S, C, H, Mo, Se, Cl, N.

Les météorites sont considérées tantôt comme des débris d'une

(1) Voir Daubrée, « Etudes synthétiques de géologie expérimentale ». Paris, 1879.

(2) Le Musée royal et impérial d'Histoire naturelle de Vienne possédait en 1902 des échantillons de 1850 météorites.

Au sujet de la belle collection de météorites du Vatican, voir : Stanislas Meunier, « La Specola vaticana », dans *La Nature* du 11 juin 1921.

ou de plusieurs planètes de notre système, tantôt comme des roches rejetées par les volcans des petites planètes, ou même comme provenant des espaces interstellaires; elles pèsent parfois des milliers de kilogrammes. On y rattache les *poussières cosmiques*, véritables *microaérolithes*, qui tombent journellement sur le sol, et qui ont pu être observées par l'explorateur Nordenskiöld sur de grandes étendues de glace n'ayant pas reçu depuis longtemps de précipitations atmosphériques. L'importance de cette chute continuelle doit dépasser celle, plus apparente, des aérolithes (1).

* * *

On voit que les éléments des météorites sont les mêmes que ceux du Globe terrestre, nouvelle preuve de l'identité de la composition élémentaire qualitative de l'Univers, preuve moins générale cependant que celle du spectroscope. Les éléments les plus abondants dans les météorites non holosidères sont, comme à la surface de la Terre et dans son magma interne, Si et O; les *holosidères*, où le fer domine, sont sans doute des débris de la barysphère d'un astre disparu.

La chute des aérolithes et des poussières cosmiques ne change donc pas la composition *qualitative* de notre Globe; mais elle influe sur la *dispersion* des éléments à sa surface : nous y reviendrons plus loin.

Un fait remarquable est la présence des composés ternaires de C, H et O, dans lesquels on peut voir des restes d'une activité vitale, et qui, en s'enflammant dans notre atmosphère, constituent pour elle un apport inattendu de gaz carbonique. Comme l'intérieur des aérolithes conserve pendant leur chute la basse température des espaces interplanétaires, et que les grands froids ne détruisent pas les microorganismes, on a supposé que la vie a commencé dans les mers primitives de la Terre à la suite de la chute d'êtres unicellulaires emballés dans un bolide, qui les avait soustraits à l'action destructive de l'ultra-violet solaire : hypothèse non sans vraisemblance, mais qui ne fait reculer le problème, jusqu'ici insoluble, de l'origine de la vie.

(1) Sur le Soleil ces chutes doivent être plus importantes, vu sa masse énorme par rapport à la Terre. On a voulu voir dans ce phénomène une des causes d'entretien de la chaleur solaire.

— L'atmosphère ralentit la marche des bolides, les brûle en partie et souvent détermine leur explosion avant la chute. On connaît cependant de gros bolides, dont un de 50 tonnes à Banchito (Mexique) et un de 100.000 mètres cubes dans le désert de l'Adrar. On a trouvé dans l'Arizona un trou circulaire de 1200 mètres de largeur, jonché de débris de météorites constituant 21 tonnes de fer impur.

— M. Bosler, Directeur de l'Observatoire de Marseille, a émis l'hypothèse que les cirques lunaires sont en somme des trous d'obus creusés par les météorites.

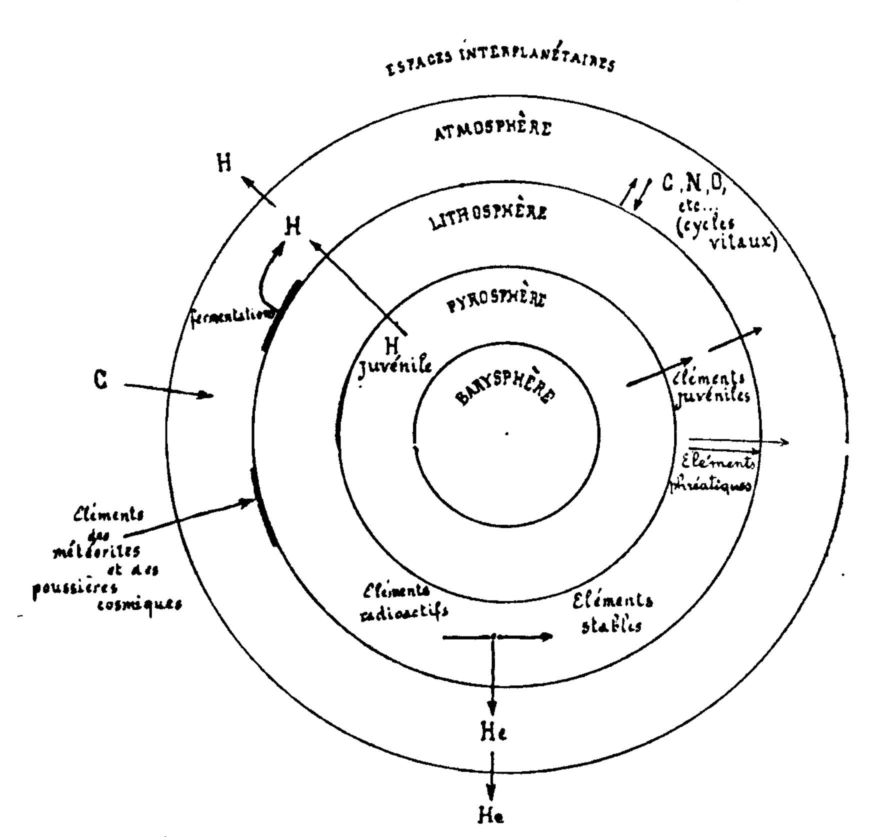
— Sur les poussières cosmiques, voir : Gaston Tissandier, *C. R.*, 1876, t. 83, p. 75 et E. Belot, *loc. cit.*

Passons maintenant aux *sorties* ou *pertes*. Elles paraissent n'intéresser que deux éléments, l'hydrogène et l'hélium, sous forme de molécules H^2 et He.

On calcule en effet que l'énergie cinétique de ces molécules leur permet de gagner la haute atmosphère et de s'échapper ensuite dans les espaces interplanétaires. Comme il se dégage constamment de l'hydrogène à la surface du Globe (volcans, fermentations, etc.) et de l'hélium (sources, transformations radioactives), c'est une perte continuelle de ces deux éléments que la Terre subit de ce fait. L'hydrogène et l'hélium étant justement les constituants des éléments, on a pensé que peut-être, captés par d'autres systèmes matériels, l'hydrogène et l'hélium s'y réintègrent pour former de nouveaux atomes.

4° Enfin, il reste à mentionner les *transformations radioactives* qui s'effectuent sans arrêt dans la lithosphère, pour ne parler que de cette enveloppe, et qui aux dépens d'éléments tels que U, etc., donnent naissance à de nouveaux éléments.

LES ÉCHANGES D'ÉLÉMENTS
ENTRE LES DIVERSES ENVELOPPES DE LA TERRE



Le schéma ci-dessus réunit les données qui précèdent sur l'origine et la permanence des éléments à la surface du Globe (1).

C. — *L'abondance des divers éléments dans les enveloppes superficielles de la Terre* (2).

Les recherches des géologues, des minéralogistes et des chimistes, accumulées pendant près de deux siècles, ont fait connaître les roches, les minéraux et les éléments dont se composent la croûte terrestre, l'atmosphère et les océans.

Les roches qui dominent à la surface du Globe sont les gneiss, les micaschistes, les granites, granulites, pegmatites, etc., d'une part; d'autre part, les sédiments qui en sont issus : argiles, calcaires, marnes, sables, grès. En ajoutant l'air et l'eau à cette liste, on voit que l'*oxygène* et le *silicium* sont les éléments les plus abondants à la surface du Globe. Parmi les métaux, l'aluminium, élément des feldspaths, des micas et des argiles, occupe la première place.

Viennent ensuite : le fer, élément des micas noirs, et plus ou moins répandu dans la plupart des roches, sans parler de ses gisements proprement dits (oxydes, pyrites, carbonate); le calcium, des feldspaths calciques, des calcaires, des dolomies et des gypses; le magnésium, des silicates et des dolomies; le sodium, des feldspaths sodiques et du sel commun, ce dernier dominant dans les sels de l'océan; le potassium, des silicates, et d'ailleurs présent dans tant de roches en proportion non négligeable.

Aucun des autres éléments ne forme à lui seul même 1/2 0/0 des couches superficielles de la Terre.

Ceci paraîtrait surprenant en ce qui concerne l'hydrogène, élément de l'eau libre ou combinée, si on ne se rappelait qu'il n'entre que dans la proportion d'environ 1/9 dans cette combinaison.

F. W. Clarke, en 1882, a calculé la composition moyenne approchée de la croûte terrestre, en lui supposant une épaisseur de 100 milles anglais, soit 161 km., dont 93 0/0 de parties solides de densité moyenne 2,6 g/cm³; l'eau de l'océan, de densité 1,03 forme le restant, la masse de l'atmosphère n'atteignant que 0,03 0/0 de l'ensemble.

Ce savant, en faisant état de 880 analyses de roches provenant de tous les points du Globe, arrive au tableau suivant, dans lequel

(1) Dans ce schéma, comme dans ceux qui suivront, il ne saurait être question d'observer une *échelle* pour les enveloppes du Globe.

(2) Un article de S. Rösch, paru dans *Naturwissenschaften*, 1924, p. 868-877, renferme la revue et la discussion de 44 références sur la composition de la Terre. — Un mémoire remarquable, bien que déjà ancien, et qui se termine par un tableau de la distribution des éléments dans la nature, est celui d'Elie de BEAUMONT, « Note sur les émanations volcaniques et métallifères », dans *Bull. Soc. Géol. de France* (2), 1847, t. 4, p. 1249.

S désigne l'écorce solide, A l'atmosphère, E l'ensemble de l'écorce (atmosphère, lithosphère, hydrosphère). (Tableau n° 1).

TABLEAU I.

Eléments	S	O	A	E	F
O	47,29	85,79	23,00	49,98	330
Si	27,21	»	»	25,30	97,4
Al	7,81	»	»	7,26	28,7
Fe	5,46	»	»	5,08	7,8
Ca	3,77	0,05	»	3,51	8,5
Mg	2,68	0,14	»	2,50	9,8
Na	2,36	1,14	»	2,28	10,7
K	2,40	0,04	»	2,23	6,18
H	0,21	10,67	»	0,94	100
Ti	0,33	»	»	0,30	0,82
C	0,22	0,002	»	0,21	1,68
Cl	0,01	2,07	»	0,15	0,63
Br	»	0,008	»	»	»
P	0,10	»	»	0,09	0,27
Mn	0,08	»	»	0,07	0,14
S	0,03	0,09	»	0,04	0,36
Ba	0,03	»	»	0,03	0,07
N	»	»	77,00	0,02	0,23
Cr	0,01	»	»	0,01	0,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	»

La colonne F a été ajoutée d'après les calculs d'Erdmann (1) ; elle exprime la *fréquence* des atomes, rapportée à 100 atomes d'hydrogène, dans l'ensemble de l'écorce (colonne E). On voit que l'hydrogène y vient immédiatement après l'oxygène, le silicium ne figurant qu'en troisième lieu.

Les évaluations plus récentes de F. W. Clarke et Washington, fondées sur 5508 analyses chimiques complètes de roches, ont peu modifié le tableau, ce qui en prouve la valeur; elles l'ont complété en ce qui concerne les éléments moins abondants.

W. Vernadsky (2), a donné à ce nouveau tableau, après quelques corrections, une forme différente (Tableau n° 2).

(1) *Traité de chimie minérale*, t. 1, p. 127 (voir à la *Bibliographie*).
(2) *Loc. cit.*, p. 17.

TABLEAU II.

Les décades des éléments chimiques dans l'écorce terrestre.

Masse de l'écorce terrestre = $2,0.10^{19}$ a $2,22.10^{19}$ tonnes.

Décades	Abondance en 0/0	Éléments
I........	> 10.......	*O* (49,2 0/0), *Si* (26 0/0).
II.......	1 à 10.......	Al (7,4), *Fe* (4,2), *Ca* (3,25), *Mg* (2,35), Na (2,41), K (2,35), H (1,0).
III.......	10^{-1} à 1........	*Ti* (0,5), *C* (0,4), Cl (0,2), *S* (0,15), P (0,1), F (0,1), Mn (0,1).
IV.......	12^{-2} à 10^{-1}.....	N, *Ba*, B, *V*, Li, *Ni*, *Sr*, *Cr*, *Zr*, Br, *Ce*, Cu.
V.......	10^{-3} à 10^{-2}.....	*Be*, *I*, *Sn*, Co, *Th*, *U*, *Zn*, *Pb*, *Mo*, Rb, Y.
VI.......	10^{-4} à 10^{-3}.....	*A*, *W*, Ta, Cs, Bi, *Cd*, *Hg*, *Hf*.
VII......	10^{-5} à 10^{-4}.....	La, As, *Nd*, Nb, Sb, Ag, *Se*, Sc.
VIII.....	10^{-6} à 10^{-5}.....	Tl, *Te*, Pr, Au, *Pt*.
IX.......	10^{-8} à 10^{-7}.....	Ga, In, *He*, *Pd*, *Er*, *Sa*.
X.......	⩽ 10^{-8}.....	Gd, Ge, Yb, Ir, Kr, Xe, Ne, Os, Rh, Ru, Tb, Tm, Eu, Ra, Dy, Ho, Po, Pa, Ac. Nt, Lu.

D'après H. S. Washington (1) les 99,55 0/0 des *roches éruptives* seraient formés des *constituants principaux* O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H, Ti, P, les constituants accessoires étant distribués comme suit :

TABLEAU III.

10^{-2} à 10^{-1} 0/0...........	Mn, F, Cl, S, Ba, Cr, Zr, C, V, Ni, Sr.
10^{-3} à 10^{-2} —	Li, Cu, Ce, Co, B, Be.
10^{-4} à 10^{-3} —	Th, U, Zn, Pb, As.
10^{-5} à 10^{-4} —	Cd, Su, Hg, Sb, Mo.
10^{-6} à 10^{-5} —	Ag, Bi.
10^{-7} à 10^{-6} —	Au.
< 10^{-7} —	Autres éléments (2).

(1) *Proc. of nation. Acad. of Sciences*, 1922, **8**, W. p. 114.

(2) Selon de Hevesy, le *hafnium* se placerait, dans ce tableau, entre Cu et Ce :

De HEVESY. « Recherches sur les propriétés du hafnium » dans *Det kgl. Danske Videnkabernes Selskab Mathematisk-fysiske Meddelelser*, 1925 (6), t. 31, p. 7. Édité à Copenhague.

* * *

On s'est demandé si l'abondance relative des divers éléments à la surface du Globe est en relation avec la place de ces éléments dans la classification périodique. Deux constatations principales répondent à cette question.

1° En 1914, G. Oddo a fait remarquer (1) que les éléments à nombre de Moseley *pair* sont très prépondérants dans l'écorce terrestre : ils forment 86,5 0/0 de sa masse. Ce fait très important, dont l'on ne connaît encore aucune explication théorique, a été mis en évidence dans le tableau II, où M. Vernadsky a inscrit les éléments *pairs* en caractères italiques (2). Cette importance est encore accrue depuis que l'on sait que cette prédominance n'est pas spéciale à l'écorce terrestre. En effet, W. M. Harkins a fait connaître plus tard (3) que, dans les 443 météorites étudiées par Harrington, les 6 éléments les plus abondants sont de nombre atomique *pair* et que la masse totale des éléments à nombre atomique pair représente 97,89 0/0 de la masse totale des météorites (4).

Il est donc très probable que ce fait remarquable s'affirme aussi dans les éléments des couches profondes de la Terre ; peut-être s'étend-elle à tout l'Univers.

Il est intéressant de noter que les 5 éléments encore inconnus, et probablement *très rares*, prévus par la classification périodique ont tous un nombre atomique *impair* (N[os] 43, 61, 75, 85, 87) ; ce fait corrobore ceux qui viennent d'être signalés.

En réalité, ce n'est pas la parité d'un élément qui conditionne sa stabilité, d'où dépend, en partie du moins, son abondance : parmi les plombs isotopes, certains sont stables, d'autres instables (radioactifs).

On s'exprimerait donc plus exactement en comparant l'abondance non pas des divers *éléments*, mais des diverses sortes d'*atomes*.

Les éléments pairs ne comprennent, *dans la majorité des cas*, que des isotopes de masse paire (N° 6, C_{12} ; N° 28, Ni_{58} et Ni_{60}, etc.) et les éléments impairs que des isotopes de masse impaire (N° 11, Na_{23} ; N° 35, Br_{79} et Br_{81}, etc.). Dans les cas qui font exception à cette règle, les atomes de masse paire ou impaire dominent respectivement dans les éléments pairs ou impairs. De la loi de la prédominance (exprimée en *masses*) des éléments pairs à la surface du Globe résulte donc celle de la prédominance des atomes de masse paire. Pour dressser à l'appui de ce fait un tableau correspondant à ceux de Ciarke et Wernadsky, il faudrait que les isotopes de tous les éléments aient été déterminés (5).

(1) G. Oddo. *Z. für anorg. Ch.*, 1914, t. 87. p. 266.

(2) Sauf le hafnium (n° 72), pour lequel j'ai fait la rectification.

(3) W. M. Harkins. *Journal of Amer. Chem. Soc.*, 1917, t 39, p. 859; *Phil. Magazine*, 1921, t. 42, p. 320.

(4) 99,22 0/0 dans les météorites métalliques et 97,59 0/0 dans les météorites pierreuses.

(5) Voir : W. M. Harkins, *op. cit.*; M[me] Pierre Curie (voir dans la *Bibliographie*), p. 131-135; P. Colliard, « Les deux éthers », chez Etienne Chiron, Paris, 1925, p. 208-210.

Les atomes de masse double de leur nombre de Moseley sont très fortement représentés sur le Globe et dans les météorites ; on trouve une prédominance plus grande encore si l'on considère tous les atomes ayant un nombre pair d'électrons nucléaires (1).

2° A un point de vue différent, on peut remarquer que dans l'ensemble de l'écorce terrestre il y a prédominance des éléments à nombre atomique peu élevé, ou, ce qui revient *pratiquement* au même, à masse atomique peu élevée. Dans le tableau de Clarke (N° 1, colonnes E et F), si l'on additionne les nombres correspondant aux éléments des rangées *horizontales* successives de la classification périodique, on obtient en effet les résultats suivants (tableau n° 4) :

TABLEAU IV.

	En masse 0/0 (E)	En atomes (F)
Hydrogène	0,94	100
1re rangée	50,21	331,91
2e —	37,62	137,96
3e —	11,20	23,46
4e — à 9e rangée	0,03	0,07
	100,00	

L'explication de la prédominance dans l'écorce terrestre des éléments à masse atomique peu élevée réside probablement dans la faible densité sous les trois états physiques, la volatilité, la solubilité et le pouvoir réactionnel plus grands de leurs combinaisons (2) : on ne peut pas, en conséquence, affirmer cette prédominance dans la barysphère et dans l'ensemble des astres.

D. — *La répartition des éléments dans chacune des enveloppes superficielles.*

Le tableau 1 souligne déjà les différences de composition de la partie solide (S), de l'océan (O) et de l'atmosphère (A). Il nous

(1) Ce n'est pas la masse atomique seule qui détermine le degré d'abondance, car les isobares hétérotopes, tels que A_{40} et Ca_{40} n'ont pas la même abondance.

(2) On a remarqué depuis longtemps que les éléments dont les composés sont toxiques pour les organismes sont surtout des éléments lourds (As, Ag, Ba, Au, Hg, Pb, U, etc.), sans doute parce que les êtres vivants ont dû s'accoutumer aux éléments légers, qui existent en abondance dans le milieu où ils ont vécu.

reste à étudier la *répartition* des éléments dans chacune de ces trois enveloppes (1).

1° *Atmosphère.* — L'*ensemble* de l'atmosphère n'est ni physiquement ni chimiquement homogène. On connaît avec précision la composition de la partie inférieure, la *troposphère*, intimement engagée dans les cycles vitaux et à laquelle on assigne une épaisseur d'une quinzaine de kilomètres. On y trouve les éléments O, N et C (dans les molécules O^2, N^2, CO^2, H^2O, avec O^3 en petite quantité), ainsi que les éléments des gaz rares (He, Ne, A, Kr, Xe) ; en outre l'élément H (H^2 et H^2O). Les autres éléments, sous les formes de vapeurs et de poussières, n'y existent qu'en proportion infime.

Par contre on connaît peu, naturellement, les parties supérieures de l'enveloppe gazeuze de la Terre, qui ont reçu le nom de *stratosphère*. On suppose que la basse stratosphère est très riche en azote (sous la forme N^2), tandis que la haute stratosphère serait surtout formée d'hélium (He^1), puis d'hydrogène (H^2) jusqu'à 200 km. et au delà.

2° *Hydrosphère.* — Les *océans* dans tout leur volume, estimé à 1330 millions de km^3 (2), sont sensiblement homogènes. On y a mis en évidence à ce jour 38 éléments, que l'on peut ranger ainsi :

1° Eléments de l'eau : H et O.

2° Eléments de l'air dissous : O, N, C, He, Ne, A, Xe, Kr.

3° Métalloïdes : F, Cl, Br, I, S, P, As, Si, B.

4° Métaux : Na, K, Rb et Cs (traces) ; Li (dans les boues des marais salants) ; Ca et Sr (carbonates, sulfates) ; Ra (4.10^{-6} gr. par tonne d'eau de mer) ; Mg (1 gr. par tonne) ; Ba, Cu et Pb (dans des plantes marines) : Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Al (boues des marais salants) ; Ag (10^{-2} gr. par tonne) ; Au (5.10^{-2} gr. par tonne) (3).

3° *Lithosphère.* — L'homogénéité relative qui s'observe dans les enveloppes fluides, soumises à des brassages incessants, n'existe plus dans la *lithosphère*, où interviennent de nombreux facteurs, les uns de *ségrégation*, les autres de *dispersion*.

Parmi les effets de *ségrégation* on doit citer la cristallisation, qui

(1) Quelques auteurs se sont risqués à estimer la composition des diverses régions de la Terre, *jusqu'à son centre*. TAMMANN, *Zeit. anorg. Chem.*, 1928, t. 131, admet trois couches, dont la composition et les caractéristiques seraient :

	Epaisseur en kilomètres	Densité	Composition
1° Silicates...	0 — 1500	2,9	1 (Al^2O^3, Fe^2O^3, FeO, CaO, MgO, K^2O, Na^2O) 1,5 SiO^2.
2° Sulfures ...	1500 — 2900	5,6	FeS, Fe^3P, FeO, Fe, SiO^2.
3° Métaux....	2900 — 6370	9,6	Fe 88 0/0, Ni 8 0/0 (FeSP) 3 0/0, métaux précieux 1 0/0.

(2) D'après la *Carte bathymétrique des Océans* en 24 feuilles publiée par le prince Albert de Monaco.

(3) On calcule que l'or des mers, réparti entre les 1500 millions d'hommes qui peuplent la Terre, assurerait à chacun d'eux un bloc d'or de 46000 kg. Les essais industriels d'extraction de l'or des mers, couverts par plusieurs brevets, ont d'ailleurs échoué jusqu'ici.

réunit toutes les molécules de silice, et par suite tous les atomes de silicium d'un certain milieu en un cristal de quartz ou en un rognon de silex. Les différences de densité (pour les dépôts clastiques) et de solubilité (pour les dépôts cristallins) des divers composés favorisent la réunion des éléments de même nature dans les sédiments.

Les êtres vivants sont aussi un facteur important de ségrégation; les plantes vertes concentrent du carbone, qui s'accumule ensuite dans les combustibles fossiles.

L'aptitude d'un élément à former successivement, dans les conditions régnant à la surface du Globe, des combinaisons diverses, c'est-à-dire à prendre part à des *cycles*, est un facteur important de *dispersion*.

Ainsi, tandis que le platine reste indéfiniment sous la forme d'alliage dans ses gisements, le fer s'engage dans des combinaisons multiples sans cesse en voie de transformation, dans des cycles vitaux ou purement minéraux qui contribuent à le disperser. Le lithium s'échappe des silicates qui en renferment et passe à l'état de carbonate (1), en se dispersant au point qu'on en trouve des traces dans toute parcelle notable de l'écorce. Les êtres vivants constituent aussi un facteur important de dispersion. Les microbes surtout, qui renferment souvent plus de 32 éléments et sont de la matière à l'état de division extrême, aisément transportée par l'eau et le vent, dispersent ces éléments sur toute la surface du Globe.

La volatilité et la solubilité des composés d'un élément contribuent évidemment à sa dispersion; à ce point de vue, la solubilité du bicarbonate de calcium joue un rôle considérable dans les phénomènes géologiques.

Dès 1876, G. Tissandier (2) a attiré l'attention sur la chute incessante, à la surface de la Terre, de poussières cosmiques qui contiennent, entre autres éléments, du fer et un peu de nickel. Cette cause de dispersion, s'exerçant au hasard pendant des millénaires, tend vers une répartition uniforme sur le Globe des éléments des météorites. Cette régularité est masquée pour le fer, par exemple, si abondant et si mobile dans tous les terrains, mais elle a pu être observée pour d'autres éléments.

C'est ainsi que G. Bertrand et Mokragnatz (3) ont trouvé dans toutes les terres arables qu'ils ont examinées, et qui provenaient de localités très différentes, 5 à 38,6 mg. de nickel et quelques dixièmes de mg. à 11,7 mg. de cobalt par kg. de terre sèche; ils attribuent à ces éléments une origine cosmique.

* * *

Ici se place une remarque importante concernant la dispersion des éléments. L'analyse pondérale ne décelait dans le marbre de

(1) Li^2CO^3, peu soluble dans l'eau pure, se dissout mieux dans l'eau chargée de CO^2 ou de bicarbonates alcalins.

(2) G. Tissandier, *loc. cit.*

(3) Bertrand et Mokragnatz, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1566.

Carare, qui est un calcaire très pur, que les éléments du carbonate de calcium. Aujourd'hui, avec les progrès de l'analyse spectrale, on met en évidence dans un fragment de ce calcaire la présence de 30 éléments. Le temps n'est peut-être pas éloigné, où dans tout fragment un peu volumineux de n'importe quelle roche, on décèlera *tous* les éléments. Les notions de composition chimique et de dispersion perdraient alors toute signification si on ne tenait compte des *proportions* des divers éléments, c'est-à-dire de l'analyse quantitative.

Plusieurs savants, et entre autres W. Vernadsky (1), pensent que les éléments à l'état de *traces* se trouvent sous forme d'atomes libres ou même d'ions. Les chimistes ne les suivront peut-être pas dans cette voie, car il faudrait définir la limite de ce qu'on appelle une trace.

Certains cristaux d'aragonite renferment une proportion notable de strontium, d'autres n'en renferment que des *traces*. On connaît tous les intermédiaires entre ces deux cas extrêmes : il est donc naturel d'admettre que, *dans tous les cas*, il s'agit d'un *mélange isomorphe* des deux carbonates.

Certains cristaux de quartz renferment des inclusions visibles au microscope de CO^2 liquide et gazeux : nous ne nous étonnerons pas de trouver des *traces* de carbone dans tous les cristaux de quartz.

La dispersion des éléments par les poussières cosmiques s'effectue aussi bien à la surface de la mer qu'à la surface des continents. Or, on sait aujourd'hui que les météorites renferment un grand nombre d'éléments, et l'on sait aussi, contrairement à l'opinion ancienne, que tout grain de poussière plus dense que l'eau de mer y tombe nécessairement jusqu'au fond. D'autre part les cellules vivantes, y compris les microorganismes, renferment, on l'a vu, en combinaison un grand nombre d'éléments, dont l'iode, le manganèse, etc. Il est donc naturel de retrouver à l'état de *traces*, dans tous les sédiments, tous les éléments des météorites et des microorganismes. La forme de combinaison de ces traces est évidemment très variable, mais rien n'autorise à supposer qu'il s'agit d'atomes libres.

E. — *Classification géochimique des éléments.*

Une classification des éléments, fondée sur leur rôle dans les processus géochimiques, a été donnée par W. Vernadsky (2).

Ce savant distingue 5 groupes, qu'il désigne ainsi :

1° Eléments des gaz nobles ;
2° — neutres ;
3° — cycliques ou organogènes ;

(1) *Op. cit.*, p. 30-36, etc.
(2) *Op. cit.*, p. 20-34.

4° Eléments dispersés;
5° — fortement radioactifs;
6° — des terres rares.

Les objections que l'on peut élever contre cette classification, pour laquelle je renvoie au livre de l'auteur, sont évidentes : parmi les « gaz nobles », l'élément n° 86 (les 3 émanations isotopes) ne comprend que des atomes radioactifs ; la théorie de la dispersion en atomes libres est, comme on l'a vu, discutable; certains éléments dispersés ou des terres rares paraissent être organogènes ; certains isotopes du plomb sont fortement radioactifs, de sorte qu'il faut fractionner l'*élément* et ce sont les sortes d'*atomes* qu'il faudrait classer.

Telle qu'elle est, cette classification constitue un essai intéressant pour les recherches de géochimie.

F. — *Les éléments dans les êtres vivants.*

L'observation la plus vulgaire suffit à montrer que tous les êtres vivants tirent leur substance, directement et indirectement, de la nature inanimée.

Dès l'époque de Lavoisier, on admit que les êtres vivants renferment les seuls éléments empruntés à leur milieu nourricier : dans le passage des minéraux aux êtres vivants la *Loi de la conservation des éléments* est toujours observée, et il n'y a pas *transmutation* au sens alchimique du mot. Même dans le cas du carbone, où l'expérimentation s'est révélée difficile, on a pu trouver finalement la source extérieure — l'atmosphère — où les végétaux se ravitaillent. Bien mieux, on a constaté récemment que les isotopes d'un élément ne se séparent pas en pénétrant dans les organismes, et que les propriétés additives des éléments se conservent dans ce passage : le potassium des cendres de bois est aussi radioactif que celui de la sylvine; le chlore y a conservé ses deux isotopes dans les mêmes proportions (1).

La distinction très ancienne entre les animaux et les végétaux, assez facile à énoncer pour leurs représentants supérieurs, a été étendue aux représentants inférieurs de ces deux règnes grâce à la considération de la membrane cellulaire : celle des végétaux est formée de cellulose.

Les *végétaux*, sauf les saprophytes et les parasites, tirent directement toute leur substance de la nature inanimée. Cette « assimilation » est une opération élective : tels éléments, dans un milieu minéral où ils abondent, ne sont assimilés qu'en faible quantité, tandis que d'autres, rares dans le milieu minéral, sont avidement assimilés, *concentrés*, et souvent *localisés* dans certains organes. C'est ainsi que le rubidium est assez facilement décelé dans les cendres du tabac, alors que le sol où cette plante s'est développée en paraissait dépourvu.

(1) Voir la note (1), p. 522.

Les saprophytes tirent la plus grande partie de leur carbone, par exemple, des molécules organiques déjà élaborées par d'autres êtres vivants; ils assimilent directement certains éléments de composés minéraux.

Les *animaux* n'assimilent directement que les éléments de l'eau qu'ils absorbent et des sels dissous. Ils se nourrissent de végétaux, directement ou par l'intermédiaire des herbivores. Là aussi il y a élection, certains éléments étant rejetés avant toute assimilation.

Chez tous les êtres vivants domine en définitive la tendance à constituer, à partir de la cellule originelle dont ils sont issus et des aliments qu'ils rencontrent, un milieu identique à celui de leurs ancêtres. De légères variations, accidentelles, oscillatoires, ou continues dans le cas d'adaption, ne changent pas l'essentiel de cette tendance.

* * *

Au point de vue géochimique on peut considérer la quantité d'un élément contenu dans la masse totale des êtres qui vivent *à un instant déterminé*, en un mot dans *la matière vivante*. Cette quantité, bien qu'en général considérable par rapport à nos mesures habituelles, est faible par rapport à la quantité totale existante de l'élément considéré : le calcium contenu *à un instant donné* dans la matière vivante n'est qu'une faible partie du calcium de l'écorce terrestre.

Il en est autrement si l'on considère les choses, non plus dans l'espace, mais dans le temps : presque tous les atomes de carbone et de calcium du calcaire, minéral si abondant à la surface du Globe, ont fait partie, et quelquefois à plusieurs reprises, d'un être vivant, au cours des périodes géologiques. Ce fait important se rattache à la notion des *cycles*, dont il sera question plus loin, et qui jouent un rôle énorme dans la Géochimie tout entière.

* * *

L'analyse chimique, effectuée sur les organes frais ou sur leurs cendres, nous renseigne sur leur *composition élémentaire* qualitative et quantitative.

Le carbone se rencontre dans tout être vivant en plus ou moins grande abondance. *Il en est considéré comme l'élément le plus caractéristique, dans ce sens que chaque fois qu'on a extrait des êtres vivants un composé qui leur est propre*, c'est-à-dire qui ne se rencontre pas dans la nature s'il n'a pas été élaboré dans un tissu vivant, *ce composé s'est montré carboné*. Cette particularité du carbone justifie historiquement le nom de « chimie organique » donné à la Chimie tout entière de cet élément.

Cela ne veut pas dire que le carbone soit l'élément *dominant* dans les végétaux et les animaux. L'abondance de l'eau dans tous les tissus suffit, en dehors des autres combinaisons renfermant l'*oxygène*, à donner à ce dernier la prépondérance : des champignons

renferment 90 0/0 d'eau, et l'on sait qu'une méduse d'un kilogramme ne laisse en se dessechant qu'un résidu de quelques grammes.

Outre C, O et H, on a trouvé depuis longtemps, dans tous les êtres vivants, l'azote et le soufre, présents dans tous les albuminoïdes, et le phosphore, constituant des lécithines et du squelette des vertébrés.

Chez ces derniers et chez les animaux à coquille calcaire, le calcium existe en quantité importante; on le trouve en moindres proportions chez tous les autres êtres vivants.

Des données déjà anciennes publiées par Pettenkoffer on peut extraire comme assez exactes les suivantes, concernant les quantités des éléments précités contenues dans le corps d'un homme de 70 kgs environ :

	kg		kg
O...........	44	N............	1
C...........	15	P............	0,8
H...........	7	S............	0,1
Ca..........	1,77		

Tels sont les éléments organogènes que l'on peut appeler *principaux*, en entendant par là qu'ils sont les plus abondants dans l'ensemble des organismes, auxquels ils sont d'ailleurs indispensables.

* * *

Liebig et Pasteur, entre autres savants, ont attiré l'attention sur l'importance biologique d'autres éléments moins abondants.

Il paraît naturel d'appeler éléments *essentiels* pour un être vivant, les éléments entrant dans des composés d'une importance physiologique telle, que l'être ne pourrait pas vivre s'il en était privé. Les éléments organogènes principaux déjà signalés sont essentiels pour tous les êtres: le fer de l'hémoglobine est essentiel pour tous les animaux à sang rouge; le magnésium, constituant de la chlorophylle, est essentiel pour les végétaux pourvus de ce pigment.

On voit que le fait pour un élément, d'être *essentiel* dans un être déterminé, n'implique pas qu'il y soit abondant; pour les nombreux éléments rencontrés en proportion très faible, il y aura lieu de rechercher quel est leur rôle dans l'organisme. La réponse à cette question, qui ressort de la chimie physiologique, a été fournie dans plusieurs cas par de belles et délicates recherches effectuées principalement par A. Gautier, ses collaborateurs et son école. Dans les cas restés douteux, l'analyse élémentaire peut décider du moins si la présence de l'élément considéré est *constante* chez tous les individus d'une espèce, et établir sa localisation dans les organes : si la constance est reconnue, en dehors de toute introduction accidentelle (chez l'homme, par exemple, par les poussières industrielles, les conserves, les médicaments, etc.), on qualifiera cet élément de *normal* dans l'organisme considéré, sans préjuger s'il y est essentiel.

Cette distinction, qui est fonction de l'état d'avancement de la science, s'impose tout naturellement en chimie physiologique. Elle

existe déjà en physiologie : le cœur, les poumons sont des organes *essentiels* de l'homme ; les amygdales, l'appendice du cœcum sont seulement des organes *normaux* (1).

* * *

Un grand nombre d'éléments ont été aujourd'hui reconnus, soit dans tous les êtres vivants, soit seulement chez quelques espèces.

A défaut d'une classification biologique, qui serait prématurée, on peut suivre pour les énumérer l'ordre des colonnes de la classification périodique.

I. Le *lithium* a été trouvé en traces dans les cendres de nombreux végétaux, entre autres le tabac.

Le *sodium* est normal chez tous les êtres vivants et les plantes marines l'assimilent abondamment. Il ne peut remplacer le potassium.

Le *potassium* est normal et essentiel dans tous les tissus végétaux, où il neutralise les acides organiques ; il s'y trouve encore sous les formes KCl, K^2SO^4, KNO^3. C'est aussi un élément essentiel des animaux : on le rencontre donc dans les cendres de tous les tissus.

Le *rubidium*, très diffusé dans le règne minéral, a été décelé dans les cendres du tabac, de la betterave, du thé, du café, etc.

Le *caesium*, diffusé aussi dans tous les terrains, existe à l'état de traces chez tous les végétaux.

Le *cuivre* se montre dans les tissus animaux. Chez beaucoup de mollusques et de crustacés il est essentiel, car il joue dans leur pigment respiratoire bleu (hémocyanine) le rôle dévolu au fer dans notre hémoglobine.

L'*argent* et l'*or* ont été rencontrés à l'état de traces dans quelques organismes.

II. Le *magnésium*, essentiel chez les végétaux à chlorophylle, se trouve aussi dans les graines. Il est toxique quand il y a privation de calcium.

Le *calcium* est essentiel dans toutes les plantes ; il y sature les acides organiques. Il est toxique à dose élevée pour les plantes dites « silicicoles » ou mieux « calcifuges ».

Chez les animaux, il abonde à l'état de carbonate (calcite ou aragonite) dans la coquille interne ou externe des mollusques, des nummulites, de la plupart des foraminifères et autres protozoaires, etc. (2) ; dans le squelette des vertébrés, sous forme de carbonate, phosphate et fluorure.

Le *zinc* est présent à faible dose dans la plupart des organes végétaux. Il est indispensable au développement normal de l'*Aspergillus niger*.

(1) Il me paraît difficile d'adopter la définition de KOHN-ABREST, qui admet que « L'élément normal est celui dont la présence est non-seulement constante, mais nécessaire à la vie ». (Voir l'ouvrage cité dans la *Bibliographie*, p. 804.)

(2) Voir Alfred LACROIX, ouvrage cité dans la *Bibliographie*, t. 3, p. 678.

On le connaît dans divers tissus animaux, dans le venin des serpents et dans les œufs (Delezenne, S. Gyaya).

Le *strontium* existe dans quelques coquilles de mollusques. Il peut remplacer, au moins en partie, le calcium, quand ce dernier fait défaut.

Le *baryum* a été signalé dans les cendres de quelques végétaux terrestres (hêtre) ou marins. Introduit artificiellement dans un sol, il est toxique et d'ailleurs mal absorbé. Il y en a des traces dans certaines coquilles marines.

Le *mercure* ne semble pas normal dans les organismes. On l'a signalé avec doute dans le foie et dans la rate de l'homme.

III. Le *bore* a été trouvé dans presque tous les végétaux examinés. Il est normal aussi dans beaucoup d'organes dans toute la série animale, et en particulier chez l'homme (G. Bertrand et Agulhon).

L'*aluminium* se rencontre rarement dans les cendres végétales.

IV. Dans ce groupe, qui comprend le *carbone*, déjà examiné, se trouve le *silicium*, présent dans les cendres de tous les végétaux. Ceux-ci en renferment depuis des traces jusqu'à 2 à 5 0/0 (équisétacées) et même 10 0/0 (diatomées). Les fougères, les graminées en sont copieusement pourvues.

On en trouve aussi chez tous les animaux, et en abondance dans les animaux marins (certains infusoires; éponges, etc.). Les poils sont assez riches en silice; les plumes des oiseaux granivores renferment souvent dans leurs cendres 40 0/0 de SiO^2.

Chez les prêles, diatomées, éponges, etc., la silice sert visiblement de support; dans d'autre cas elle agit peut-être par son pouvoir absorbant vis-à-vis des gaz, de l'eau, des colorants, et d'une foule de substances.

Les organismes concentrateurs de silicium ont un rôle géologique énorme, comme ceux concentrant le calcium (1).

L'*étain* paraît normal, à l'état de traces, dans le corps humain (Misk).

Le *plomb* n'a été rencontré normalement que dans quelques végétaux marins.

V. Nous avons vu que l'*azote* et le *phosphore* sont essentiels pour tous les êtres vivants.

Le *vanadium*, si diffusé dans les roches (argiles, bauxites, etc.), a été signalé chez quelques végétaux, dont les betteraves.

Le sang des ascidies renferme un pigment rose contenant du vanadium combiné, qui peut-être joue là un rôle analogue à celui du fer de l'hémoglobine.

L'*arsenic* est normal dans le corps de l'homme (A. Gautier, G. Bertrand, Billeter et Marburg). La proportion normale est très faible; mais, en dehors même des poussières arsénicales, des médicaments et des poisons, une quantité supplémentaire d'arsenic peut s'introduire dans l'organisme, chez les peuples civilisés. L'alimentation avec des produits ayant séjourné dans des boîtes de

(1) La silice existe dans les eaux chargées de CO^2, qui imprègnent tous les terrains. L'eau de mer, d'après Thoulet, en renferme 0,0149 0/0.

conserve, ou ayant été traités par l'acide sulfurique — généralement arsénical — a porté parfois jusqu'à 1 mg. la masse d'arsenic existant dans le corps humain.

Ces faits sont d'une grande importance pour les conclusions à tirer des recherches toxicologiques (1).

VI. Ce groupe compte deux éléments, l'*oxygène* et le *soufre*, essentiels pour tous les êtres vivants. Le premier abonde sous forme d'eau, de matières albuminoïdes, d'hydrates de carbone, de corps gras, etc. Le second est un constituant des albuminoïdes et des sulfates; il existe en outre dans la molécule de divers corps particuliers à certaines familles végétales (crucifères, etc.) ou aux animaux (taurine, cystine). On le retrouve dans les cendres sous forme de sulfates.

VII. Le *fluor* est normal chez les végétaux (A. Gautier et Claussmann, 1919).

Les fluorures, existant dans l'eau de mer à la dose de 12 mg. par litre, se concentrent dans les coquilles marines (huîtres, moules) sous la forme principale de CaF^2. Les coquilles d'eau douce ou terrestres renferment notablement moins de fluorures (2 à 4 mg. pour 100 g.) (2).

Le fluor est normal dans le squelette de tous les vertébrés sous la forme de CaF^2 ou peut-être d'apatite.

Le *chlore* est normal chez tous les êtres vivants. Il paraît y être essentiel à faible dose : des algues marines peuvent vivre dans de l'eau 4 fois plus concentrée que l'eau de mer en NaCl, tandis qu'elles meurent dans des solutions privées de chlorures.

Pour le règne animal, il suffira de citer le rôle de NaCl dans le sang et de HCl dant le suc gastrique de l'homme.

Le *brome*, normal dans les plantes marines, se concentre d'une façon remarquable dans divers gastropodes marins, les *Murex*, d'où les Anciens tiraient la « pourpre » signalée dans les écrits d'Aristote, de Vitruve et de Pline (3). En 1908, P. Friedländer (4) a extrait de 12000 individus de *Murex Brandaris* 1g,5 d'un colorant, qu'il croit être la « pourpre des Anciens » et qu'il a identifié avec la dibromo-6.6'-indigotine.

Ch. Alluaud a vu, près de la ville de Sour (ancienne Tyr), un amas énorme de coquilles de *Murex Trunculus ;* toutes étaient brisées de la même manière, montrant comment les Anciens en ont extrait la pourpre dont le prix élevé faisait autrefois le privilège des vêtements royaux.

Selon Labat, des traces de brome existent normalement dans le corps thyroïde de l'homme.

L'*iode* est normal dans les plantes marines et s'accumule chez

(1) Voir Gabriel BERTRAND, « Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme ». Chez Friedländer und Sohn, Berlin, 1903.

(2) P. CARLES, *Journ. Pharm. Ch.* (6), 1907, t. 26, p. 101.

(3) Voir Raphaël DUBOIS, « La pourpre..., etc. », *La Science et la Vie*, Juillet 1921.

(4) P. FRIEDLAENDER, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 765 ; *Zeit. f. angew. Chem.*, 1909, t. 22, p. 2321.

certains varechs en quantités telles, qu'on a pu l'en extraire industriellement.

La betterave et les arbres forestiers renferment un peu d'iode, qu'on retrouve dans leurs cendres.

Dans les mers, les coraux et les éponges sont très riches en iode. Cet élément existe normalement dans le corps thyroïde de l'homme et des animaux; il s'y concentre en cas de médication iodée.

L'iode a été trouvé dans les grenouilles, les écrevisses et dans la sécrétion jaune du myriapode *Iulus foetidissima*.

Dans la plupart des organismes où il a été rencontré, l'iode forme des combinaisons très stables, dont quelques-unes ont été isolées.

Selon A. Gautier, les traces d'iode que renferme l'air atmosphérique y sont à l'état de composés organiques, dans des spores, et l'iode de la mer (2,3 à 2^{mg},4 par litre) serait aussi sous forme de composés organiques, dont 1^{mg},8 en solution et le reste en suspension.

Outre les halogènes, le 7e groupe renferme le *manganèse*, qui signalé depuis longtemps dans certains végétaux, a été décelé récemment dans tous ceux soumis à l'analyse (1). Il constitue un élément catalytique essentiel des oxydases de la cellule vivante, indispensable à la vie normale de la plante (2).

Des microorganismes riches en manganèse jouent un rôle important dans le cycle géochimique de cet élément.

Le manganèse a été trouvé chez l'homme par Vauquelin, chez quelques animaux par Wurtzer (3).

VIII. O. — Dans la dernière colonne enfin de la classification périodique, la « triade » Fe-Co-Ni est d'un grand intérêt biologique.

Le *fer* existe dans tous les végétaux et paraît indispensable à leur développement.

Il est constant aussi chez les animaux et joue un rôle essentiel chez ceux à sang rouge, comme constituant des pigments transporteurs d'oxygène, les hémoglobines, formées par la combinaison d'un composé du fer, l'hématine, avec une globine; cette dernière seule diffère suivant les espèces (4).

Le corps d'un homme de poids moyen renferme environ 7 gr. de fer; cet élément paraît se tenir en réserve dans la rate.

Le *cobalt* a été depuis longtemps signalé dans quelques végétaux. Le *nickel* a été décelé, ainsi que beaucoup d'autres éléments, par la méthode spectroscopique d'Urbain, dans des cendres de laminaires (5). Plus récemment G. Bertrand et ses collaborateurs ont

(1) G. Bertrand et Mme Rosenblatt, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 910.

(2) G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912; t. **11**, p. 400 et 494; *Ann. Institut Pasteur*, 1912 (Conférence), t. **26**, p. 852.

(3) Sur le manganèse dans les êtres vivants, voir W. Vernadsky, *op. cit.*, p. 92.

(4) L'hématine possède une constitution analogue à celle de la chlorophylle. Dans ces deux composés, le métal, fer ou magnésium, est lié à l'azote d'un noyau pyrrolique.

(5) Cornec, *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 513.

décelé et dosé le nickel et le cobalt (Ni toujours dominant) dans les cendres de plus de 20 végétaux terrestres (1), et rattaché ce fait à la présence signalée par eux (2) de ces deux éléments dans toutes les terres arables.

Ils ont montré ensuite que le nickel et le cobalt, passant des végétaux aux animaux, sont assimilés par ces derniers. Ces deux éléments ont été trouvés en effet dans les animaux les plus divers, et en plus grande quantité, comme pour les autres métaux lourds, dans les animaux marins. L'homme et les animaux supérieurs en renferment de petites quantités dans tous leurs tissus, avec prédominance, ici, du cobalt; seuls quelques muscles, le tissu adipeux et le blanc d'œuf en paraissent dépourvus (3).

* * *

Il ne reste plus dans la dernière colonne de la classification périodique que les éléments *gaz nobles* de l'atmosphère ; l'inertie chimique qu'on leur attribue semblait devoir les exclure de la matière vivante.

Cependant, voici que l'argon aurait été décelé dans des levures et dans nos propres tissus. Pasteur avait déjà signalé que les gaz de la fermentation alcoolique ne sont pas entièrement absorbables par la potasse. Dans le résidu gazeux, Amé Pictet, Werner Scherrer et L. Heffer ont fait apparaître le spectre de l'argon (4). Ils ont trouvé ensuite que la levure sèche contient jusqu'à $0^{cc},31$ d'argon *par gramme*; 1 gramme de cervelle sèche en contient 3 fois plus ; on en trouve aussi dans les caillots sanguins (5).

Si ces faits surprenants étaient confirmés (6), ils ouvriraient sans doute la voie à une série de recherches sur les composés de l'argon — peut-être octovalent en combinaison — et sur le cycle de cet élément.

* * *

Telle est la liste déjà longue et certainement incomplète des éléments reconnus dans les êtres vivants. Outre les éléments principaux C, H, O, N, S, P, d'autres sont présents en quantité moindre dans toute cellule vivante et paraissent indispensables à son fonctionnement : tels sont Cl, K, Fe, Mn, etc.

La connaissance de leur rôle intéresse au plus haut point la bio-

(1) G. Bertrand et R. Mokragnatz, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1330; (4), 1923, t. **33**, p. 1539; (4), 1925, t. **37**, p. 326 et 554.

(2) G. Bertrand et R. Mokragnatz, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 1566.

(3) G. Bertrand et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 934; *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1993.

(4) *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1629.

(5) *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 236.

(6) Hackspill a trouvé de l'argon dans les gaz du lait, et montré que cet argon est à l'état dissous et provient de l'atmosphère, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 32. — La seule combinaison d'un gaz noble connue jusqu'ici est l'hydrate de xénon, Xe, 6 (ou 7) H^2O : De Forcrand *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 15.

logie. Il faut noter que tous ces éléments se trouvent déjà dans l'œuf de tout animal, puisque les jeunes, dès leur naissance, doivent en être pourvus; inversement, peut-être, la présence du zinc dans tous les œufs prouve-t-elle que cet élément est indispensable au développement des animaux.

Pour décider si un élément est essentiel, utile, indifférent, ou nuisible au développement normal d'un organisme on peut tenter de nourrir celui-ci dans un milieu totalement privé de cet élément. L'expérience a été réalisée dans le cas du zinc pour *l'Aspergillus niger;* mais en général elle est difficile à réaliser, un grand nombre d'éléments étant, on l'a vu, universellement diffusés.

Une remarque analogue à celle faite pour les roches s'impose naturellement. Avec les progrès croissants de l'analyse (réactions colorées, spectroscopie) on trouvera certainement encore dans les êtres vivants, en quantités infimes, d'autres éléments qu'on n'y avait pas soupçonnés. Pour se faire une opinion sur leur rôle et sur leur importance, il conviendra de déterminer leur proportion, mais davantage encore leur localisation, et ceci non seulement dans tel organe, dans telle cellule, mais dans tel élément de cette cellule, ce à quoi un simple dosage dans des cendres ne suffira pas.

C'est ici que pourra intervenir la méthode si élégante récemment proposée par A. Policard (1) : on incinère sur la lame porte-objet la coupe mince, fixée préalablement au formol; la structure histologique est conservée, et dans le squelette minéral obtenu on localise sous le microscope, par des réactions chimiques, les divers éléments présents.

* * *

Pour terminer ce qui concerne la composition élémentaire des organismes, voici d'après Vernadsky (2) un tableau qui donne une idée approchée de l'abondance relative de 27 éléments chimiques dans *l'ensemble* de la matière vivante.

I	$\geqslant 10^1$ 0/0	O, H.
II	10^1 à 10^0 0/0	C, N, Ca.
III	10^0 à 10^{-1} —	S, P, Si, K.
IV	10^{-1} à 10^{-2} —	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn.
V	10^{-2} à 10^{-3} —	Cu, Br, I, Mn.
VI	10^{-3} à 10^{-4} —	As, B, F, Pb, Ti, V.
VII	10^{-4} à 10^{-5} —	Ag.
VIII	10^{-5} à 10^{-6} —	Au.

Si on compare ce tableau avec ce que l'on sait de la composition élémentaire des océans, on trouve que les organismes marins concentrent en moyenne un certain nombre d'éléments; en d'autres

(1) A. Policard. *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1551.
(2) *Op. cit.*, p. 291 et *sq.*

termes, leurs tissus sont plus riches en ces éléments que l'eau de mer. Les éléments ainsi concentrés sont les suivants :

F, I, S, B, P, As, Si, K, Ca, Zn, Fe, Cu.

Certains organismes concentrent d'autres éléments tels que le manganèse.

Na, Cl et Mg ne se concentrent pas.

IV. — Les associations d'éléments a la surface de la Terre.

Les causes les plus diverses associent certains éléments, temporairement ou d'une manière permanente, dans la partie du Globe qui nous est accessible. Les modes d'association présentent un grand intérêt théorique et pratique ; je vais passer en revue les plus importants d'entre eux.

A. — *Association des atomes isotopes.*

C'est l'association la plus stable, celle qui, pour n'en citer qu'un exemple, maintient réunis, à travers toutes leurs vicissitudes, les atomes de chlore isotopes ($m = 35$ et $m = 37$). Dans le sel gemme du Trias, dans le produit des marais salants, dans le sel des volcans, dans les dérivés chlorés de l'industrie, dans notre corps même, des atomes de chlore de masses différentes s'accompagnent constamment dans les mêmes proportions : l'identité de la plupart de leurs propriétés s'est opposée à leur séparation dans les processus de la nature, depuis la nébuleuse solaire jusqu'à nos jours (1).

Il en est autrement, et c'est la seule exception actuellement connue, des isotopes du plomb d'origine radioactive : ils s'accompagnent en proportions diverses, suivant la nature de l'élément radioactif générateur (2).

B. — *Association des éléments très analogues.*

C'est la plus stable après la précédente. Certains éléments ont des propriétés si voisines, tant à l'état « libre » que dans leurs combinaisons — lorsqu'ils en donnent — qu'ils s'accompagnent plus ou moins fidèlement dans toutes leurs pérégrinations. Le groupe des *terres rares* en est un exemple classique : les beaux travaux d'Urbain et des nombreux savants qui se sont attachés à la résolution de cette « pléiade » ou « nébuleuse chimique » ont mis en évi-

(1) Voir les notes (1) et (2), p. 522.

Le fait que les isotopes *hétérobares*, ceux du chlore par exemple, ne se soient pas séparés quand la Terre était en fusion, contredit la loi de De Launay énoncée ainsi : « Dans la Terre incandescente avant sa stratification, les éléments chimiques se sont écartés du centre en raison inverse de leurs *poids atomiques*, comme si les *atomes* libres de toute combinaison chimique, avaient été uniquement et *individuellement* soumis à l'attraction universelle et à la force centrifuge ».

(2) On sait qu'il existe en outre un *plomb commun*, de masse atomique 207,20.

dence la difficulté de découvrir des réactions permettant de séparer les éléments de ces groupes.

Il en est de même du groupe *zirconium-hafnium* étudié plus récemment (1).

Le nickel et le cobalt se suivent beaucoup moins étroitement au point de vue *quantitatif*.

Un cas remarquable, dont la découverte est due à Ch. Moureu et A. Lepape (2), est celui des éléments des gaz nobles. Ces deux savants, en effet, ont d'abord montré que ces éléments, que l'on ne connaissait que dans l'atmosphère, sont universellement diffusés sous la forme invariable de molécules monoatomiques (He, Ne, A, Kr, Xe) dans les gaz des sources thermales, les grisous, les gaz de pétrole, les émanations volcaniques, les gaz des mines de potasse, en un mot dans tous les gaz souterrains, et qu'ils sont toujours accompagnés d'azote. Ils ont établi ensuite que le mélange d'azote et de gaz nobles, *dont on a soustrait l'hélium,* a une composition centésimale sensiblement constante, indépendante du milieu, air ou gaz souterrain, d'où on l'a extrait.

L'explication de ce fait géochimique surprenant a été donnée par Ch. Moureu et A. Lepape, à la suite de leurs recherches : les éléments considérés sont chimiquement inertes — même, pratiquement, l'azote — dans les conditions de la surface du Globe ; stables, c'est-à-dire non radioactifs ; gazeux entre de larges limites de température et de pression. Ils sont donc restés *réunis et libres* depuis la nébuleuse solaire — et peut-être déjà dans l'évolution cosmique antérieure. L'hélium s'ajoute en proportions variables à ce mélange parce qu'il s'en forme dans divers processus radioactifs, et qu'il s'en échappe de l'atmosphère terrestre, comme on l'a vu précédemment.

Les légères variations constatées s'expliquent très simplement par les vitesses inégales d'effusion de ces gaz à travers les roches poreuses, leurs solubilités inégales, etc.

C. — *Associations d'ordre chimique : les molécules.*

Plus étroite que le mode précédent et en proportions rigoureusement fixes, est l'association, souvent de plus courte durée, des atomes en molécules chimiques. Ainsi se trouvent réunis dans la pyrite les atomes de soufre et de fer, en attendant qu'ils s'acheminent, chacun dans des voies différentes, vers de nouvelles destinées. Dans le quartz, l'association du silicium et de l'oxygène se maintient en fait indéfiniment à la surface de la Terre.

Les molécules à leur tour s'agrègent en masses et forment des corps purs, tels que les minéraux cristallisés ; ou bien elles se dispersent dans des solutions.

Il convient d'envisager successivement les corps dits minéraux et les êtres organisés, les liaisons des atomes et l'état physique des corps.

(1) G. de HEVESY, *op. cit.*

(2) Ch. MOUREU et A. LEPAPE, *Journal de chimie physique*, 1913, t. 11, p. 63 ; *Journal of the chemical Society*, 1923, t. 123, II, p. 123. (Conférence).

1° *Les molécules hors de la matière vivante.*

La minéralogie est en somme l'étude des corps définis *solides* existant dans la nature en dehors des êtres vivants. Nous devons leur adjoindre, au point de vue qui nous occupe, les corps définis liquides (eau, mercure) et les constituants des mélanges homogènes solides, liquides ou gazeux.

***

Quelques corps purs ne sont formés que d'un seul élément, qui est dit alors à l'état *libre* ou *natif*. C'est le cas des cinq *gaz nobles* de l'atmosphère, que leur indifférence chimique condamne à un éternel isolement et à la forme monoatomique. De nombreux corps simples se maintiennent à la surface du Globe parce qu'ils sont peu altérables par l'eau et les constituants de l'air, à la température ordinaire. Tels sont le *graphite* et le *diamant*, le *soufre*, plus rarement le *sélénium* et le *tellure ;* l'*arsenic*, l'*antimoine*, le *bismuth ;* l'*étain ;* le *fer*, généralement mélangé de *nickel* et de *cobalt* ; le *tantale*, mélangé de *niobium* ; le *palladium*, l'*iridium*, le *platine*, l'*osmium*, le *rhodium*, qui forment ensemble de nombreux mélanges ; le *cuivre*, le *mercure*, l'*argent*, l'*or*. L'*iode* libre, n'est connu en quantité notable que dans l'eau de la source Woodhall Spa, près de Lincoln (U. S. A.) teintée en brun par de l'iode.

Quelques-uns de ces corps simples doivent leur stabilité relative, moins à leur peu de réactivité, qu'à leur protection par une gangue.

C'est grâce à une protection absolue que quelques éléments extrêmement réactifs se rencontrent dans la nature. Tel est le cas du *fluor*, signalé, d'ailleurs avec doute, en inclusions dans la fluorine. Le *sodium* libre existerait dans le sel gemme bleu de Cardona (Catalogne), de Wieliczka en Pologne, de Dax dans les Landes, etc. ; les échantillons très colorés se dissolvent dans l'eau en dégageant de l'hydrogène (1).

Enfin, dans une troisième catégorie, on peut citer les corps simples qui bien que s'engageant dans des réactions chimiques, se régénèrent par d'autres, dans les cycles fermés auxquels ils prennent part : l'*azote*, l'*oxygène* et l'*ozone* de l'atmosphère, ainsi qu'une partie du *soufre* natif en sont des exemples.

L'*hydrogène* et l'*hélium* forment une catégorie à part. Ces deux gaz s'échappent de l'atmosphère, mais il s'en régénère incessamment : l'hydrogène est déversé dans l'air par les volcans, les fermentations, les gaz des pétroles ; l'hélium provient des gaz souterrains et des transformations radioactives.

Quelques corps simples existent dans les météorites : tels sont le *fer*, le *nickel* et le *cobalt*, le *graphite*, le *diamant* ; le *phosphore blanc* a été signalé par Farrington dans une météorite d'Amérique.

(1) Suivant d'autres auteurs, la coloration bleue, qui disparaît sous l'action de la chaleur, serait due à un sous-sel de sodium, à un composé du fer ou à une matière organique.

* * *

Beaucoup plus nombreux sont les *composés définis* dans la nature inanimée.

Un grand nombre d'entre eux, répondant à la définition du minéral, figurent dans les listes dressées par les minéralogistes modernes (1), listes qui s'accroissent chaque année de quelques unités. Le plus grand nombre des minéraux catalogués renferment l'élément *oxygène*; un nombre un peu moindre le *silicium :* les deux éléments dont la masse prédomine dans l'ensemble des couches superficielles de la Terre semblent donc aussi le plus souvent représentés dans les espèces minérales. *L'hydrogène* ne vient qu'ensuite, comme élément de « constitution » (silicates, sels basiques, etc.) ou dans l'eau dite « de cristallisation ».

* * *

Le *carbone* figure dans de nombreux minéraux.

Dans les météorites on peut citer : la *moissanite* (CSi) et la *cohénite* (Fe^3C), identiques au carborundum et à la cémentite ; la *chalypite* (Fe^2C). Ces minéraux appartenaient vraisemblablement aux parties profondes de quelque planète disparue.

Incomparablement plus variés sont les minéraux carbonés d'origine tellurique; formés à la surface de notre Globe (minéraux vadoses), ils diffèrent totalement des précédents. Les seuls *carbonates* comptent à ce jour au minimum 40 espèces, dont 16 carbonates normaux anhydres, 8 normaux hydratés, 11 basiques, 5 avec F ou Cl.

On connaît en outre le mellate d'aluminium ou *mellite*, 3 *oxalates*, des composés ternaires tels que la *flagstaffite* ($C^{12}H^{24}O^3$), et de nombreux hydrocarbures cristallisés: le *rétène* (méthylisopropyl-phénanthrène) et son perhydrure, la *fichtélite*, trouvés dans des tourbes renfermant des restes de conifères ; la *hatchettite* ($C^{38}H^{78}$) en masses cristallines dans des mines de charbon; la *hartite* ($C^{12}H^{20}$), etc. Tous ces composés proviennent, directement ou par altération, d'organismes ayant vécu aux périodes géologiques. Il eu est de même des *constituants des pétroles*, variables avec les localités (2).

Dans les pétroles d'Amérique en général, tous les *hydrocarbures saturés* sont représentés, de CH^4 à $C^{26}H^{54}$, les uns à chaîne normale, d'autres à chaîne ramifiée; dans les pétroles « paraffineux » de Pensylvanie, on trouve même des termes jusqu'à $C^{35}H^{72}$. Les pétroles de l'Ohio et du Canada renferment en outre des *carbures éthyléniques*.

(1) Voir l'ouvrage de P. Groth et K. Mieleitner, cité dans la *Bibliographie*.

(2) Voir M. Aubert, « Les combustibles liquides et le problème du carburant national ». Chez Gauthier-Villars et Masson, Paris, 1924 ; Mabery. *Am. chem. Journ.*, 1905, t. 33, p. 251; H. M. Mulany et E. R. Waston, *Chem. and Ind*, 1924, t. 43, p. 310.

Les pétroles « naphténiques » du Caucase contiennent 80 0/0 à 90 0/0 de *carbures cycliques* C^nH^{2n}, avec au moins 6 constituants à chaînes fermées en C^5 et C^6.

De ceux de Birmanie on a extrait 10 0/0 environ de *carbures aromatiques*, (*benzène*, *toluène*, les 3 *xylènes*, le *p-cymène*, le β-*iso-amylnaphtalène*). Chaque pétrole a une composition particulière, en relation avec celle des êtres vivants d'où il provient et avec les transformations que leur matière a subies.

Les pétroles renferment aussi des *produits azotés dérivés de la méthyl-quinoléine* (jusqu'à 10 et 20 0/0), des *composés sulfurés homologues du thiophène*, des *composés oxygénés*, des *composés phosphorés*.

Les ozokérites, bitumes et asphaltes, apparentés aux pétroles, et d'autre part les tourbes, lignites, houilles et anthracites, produits d'altération plus ou moins profonde de végétaux disparus, contiennent tout formés un nombre considérable de composés définis carbonés.

Les succins, comme Pline (1) et Tacite (2) le savaient déjà, sont des résines fossiles. Certains contiennent, à côté d'un *ester de l'acide succinique*, de l'*acide succinoabiétique* libre et l'*ester bornéolique* de ce dernier (Aweng et Tschirch) ; la composition des autres est peu connue.

Le schiste bitumineux ou « stupp » accompagnant le cinabre à Idria, en Carinthie, renferme des constituants cristallisables, extraits par l'huile de naphte et le pinène bouillants. Ce sont le *pyrène*, le *phénanthrène*, le *chrysène*, l'*anthracène*, etc., et un *composé oxygéné* $C^{40}H^{28}O$.

Cette énumération très incomplète suffit pour se rendre compte que le carbone est représenté dans la nature inanimée par une foule de corps parfaitement définis, et non pas seulement par le graphite, le diamant et quelques résines incristallisables, comme on l'a dit quelquefois.

La raison de cette abondance numérique des composés carbonés réside dans ce fait qu'ils ont été élaborés en nombre incalculable par les organismes, et qu'après la mort de ces derniers ils se conservent indéfiniment à travers les âges, pourvu qu'ils soient soustraits mécaniquement à l'action des agents atmosphériques, d'une température trop élevée, et surtout des microorganismes.

Le plus souvent cette protection n'a pas lieu, et ces composés, par l'effet des fermentations putride, ammoniacale, etc., retournent aux formes plus stables CO^2, NH^3, N^2, etc., qui font partie des grands cycles vitaux.

Il importe donc de distinguer l'instabilité spontanée d'un composé de celle qui résulte des causes extérieures. A l'appui de ces faits importants, je citerai quelques exemples.

La *chitine* recouvrant les coquilles des mollusques de l'époque primaire s'est parfois conservée jusqu'à nos jours. Des insectes et jusqu'à des lézards se retrouvent intacts dans l'ambre où on les

(1) Pline l'Ancien, *Historia naturalis*, chap. 37.
(2) Tacite, *De Germania*, chap. 45.

voit par transparence, ainsi que le mentionnent Pline et Tacite; on aurait trouvé dans cette résine jusqu'à des microbes *vivants*.

Les os fossiles conservent en partie leur osséine : Carnot en a extrait 5,67 0/0 des poissons du Silurien. Et que dire du Mammouth que des pêcheurs ont trouvé conservé *avec sa chair et ses poils*, en Sibérie, à l'embouchure de la Léna !

Les belles coquilles fossiles de l'étage tortonien (m^{3c}) que l'on recueille près de Cabrières (Vaucluse) montrent souvent encore, quand on les met au jour, leurs délicates colorations naturelles ; mais à l'air et à la lumière, elles ne tardent pas à se décolorer.

J'ai observé personnellement, inclus *dans des cristaux* lenticulaires de gypse extraits des marnes de l'étage stampien, à Portel (Aude), des coquilles de *Potamides Lamarcki*, qui ont conservé leur pellicule chitineuse (1). Ces cristaux renferment d'autres fossiles, mollusques et algues vertes, dont M. G. Astre (2) a bien voulu faire l'étude. A travers le minéral limpide, on aperçoit encore la matière verte des végétaux dont la *chlorophylle*, protégée par le gypse et les marnes, est parvenue jusqu'à nous. Ces cristaux, lorsqu'on les clive, répandent une odeur de pétrole ; certains d'entre eux renferment des traînées d'une matière organique noire, où l'analyse a décelé le carbone, l'azote et le phosphore.

La pyrite, les feldspaths et une foule d'autres minéraux ne se conservent guère mieux que les composés organiques, lorsqu'ils ne sont pas convenablement protégés.

Tout compte fait, surtout si l'on a égard aux innombrables composés organiques difficilement déterminables qui imprègnent toutes les roches sédimentaires, auxquels il faut ajouter l'*anhydride carbonique* et les *bicarbonates dissous* dans les eaux (qui n'ont pas place parmi les minéraux parce que non cristallisés), les composés du carbone sont incomparablement plus nombreux dans la nature inanimée que les composés non carbonés. Si on tient compte du fait que l'hydrogène accompagne presque toujours le carbone, on voit que les 4 éléments qui existent dans le plus grand nombre de combinaisons à la surface du Globe sont C, H, O et Si.

2°. — *Les molécules dans les êtres organisés* (3).

Les organismes actuellement vivants renferment un nombre prodigieux de composés. Quelques-uns, en nombre très limité (l'eau, des sels, CO^2, etc...), sont connus aussi, en dehors de l'activité vitale, dans la nature inanimée; les autres, beaucoup plus nombreux et *tous carbonés*, sont spéciaux à l'activité vitale.

(1) J. F. DURAND, « Sur des coquilles fossiles en inclusions dans des cristaux de gypse limpide de l'Oligocène de Narbonne », *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1841. « Sur des cristaux de gypse à fossiles inclus et sur l'origine des pétroles ». *Compte rendu sommaire Soc. géol. de France* (4), 1920, t. **20**, p. 23.

(2) Gaston ASTRE, « La faune stampienne incluse dans les cristaux de gypse de Portel », *Bull. Soc. géol. de France* (4), 1924, t. **24**, p. 132.

(3) Voir Emil ABDERHALDEN et ses collaborateurs, « Biochemisches Handlexikon ». Chez Julius Springer, Berlin, 1911 et *sq*.

La *multiplicité* des composés naturels du carbone s'explique par l'aptitude de cet élément à se lier à lui-même, à l'hydrogène et à la plupart des autres éléments pour former des molécules compliquées, à chaîne ouverte ou fermée.

L'*harmonie* des relations mutuelles entre ces composés résulte de la quadrivalence constante du carbone et de la modification régulière et graduelle des molécules carbonées, qui obéit, en conservant l'ensemble de leur édifice, au principe du moindre dérangement (1)

L'*élection* du carbone par la nature comme pierre angulaire des édifices organisés découle des considérations précédentes, et du fait que les températures de la biosphère sont comprises dans les limites où la plupart des composés du carbone sont stables et donnent des réactions régulières.

Mais justement, parmi ces réactions, *celles qui se réalisent dans les êtres vivants* échappent encore presque totalement à notre analyse. Certes, nous n'admettons plus la « force vitale », puisque nous savons reproduire par synthèse, au laboratoire, les principes immédiats que nous extrayons des organismes. Mais quelle différence dans les processus synthétiques qui nous fournissent le camphre, par exemple, et ceux qu'emploie dans la nature le camphrier du Japon! Il nous faut des milieux anhydres; des réactifs tels que l'acide sulfurique concentré, le sodium, les dérivés organométalliques; des températures s'échelonnant sur plusieurs centaines de degrés; nous devons isoler, dans la plupart des réactions intermédiaires, le produit cherché; et combien dérisoire est le renment final!

(1) Une régularité analogue ne se rencontre chez d'autres éléments polyvalents — outre le silicium — que dans *certains groupes* de leurs combinaisons. Ainsi l'azote fournit les séries :

1. NH^3, NH^2-Cl, $NHCl^2$, NCl^3, NH^2-Na, NH^2-OH, $O=N-OH$;

2. H^2N-NH^2, $HO-N=N-OH$, $N=N$ (avec O lié aux deux N), $N \equiv N$;

3. $N=N$ (avec N-H lié aux deux N), $N=N$ (avec N-Cl lié aux deux N), $N=N$ (avec N-Na lié aux deux N).

Mais l'instabilité des composés et la pentavalence de l'azote viennent interrompre cette régularité. Dans ces exemples on pourrait voir des représentants d'une *chimie organique* de l'azote, si par ce terme on voulait désigner plutôt l'existence de substitutions régulières que la présence du carbone.

A la définition actuelle de la *chimie organique* comme *chimie des combinaisons du carbone*, on a cru parfois pouvoir substituer la suivante : la chimie organique est la chimie des combinaisons renfermant *à la fois* C et H. Les chimistes se refuseront à étudier le perchloronaphtalène ($C^{10}Cl^{8}$), l'acétylène-dicarbonate de sodium (anhydre) $(\equiv C.CO.ONa)^2$ et l'anhydride mellique en *chimie minérale*, alors qu'ils étudient en *chimie organique* les heptachloronaphtalènes, l'acide acétylène-dicarbonique et l'acide mellique.

La nature opère au sein de l'eau et à température à peu près constante; elle ignore nos réactifs violents; elle n'isole pas les produits intermédiaires; et les rendements qu'elle donne paraissent excellents.

En outre, dans les êtres vivants, les corps dont la molécule est sans plan de symétrie existent, le plus souvent, sous la forme droite ou gauche, tandis que nos synthèses donnent toujours des racémiques, que nous savons il est vrai dédoubler, grâce aux immortels travaux de Pasteur.

La différence provient évidemment de ce que le milieu vital. le protoplasma, est lui-même dissymétrique : il est doué en général du pouvoir rotatoire gauche. Le véritable problème est donc de savoir comment, dans un milieu symétrique, l'eau de mer, a pu prendre naissance, à l'origine de la vie, un protoplasma dissymétrique. Ce problème est actuellement aussi obscur pour nous que l'origine de la vie.

3°. — *Les liaisons des atomes dans les corps purs naturels.*

Les atomes d'une molécule peuvent être unis directement on indirectement. C'est ainsi que dans l'apatite, $P^3O^{12}FCa^5$, le fluor est bien *combiné* avec l'oxygène, mais ne lui est pas *lié*, comme on le voit dans la formule de constitution :

$$\mathrm{Ca}\begin{matrix}\diagup \mathrm{PO^4{-}Ca} \diagdown \\ \diagdown \mathrm{PO^4{-}Ca} \diagup\end{matrix}\!\!>\mathrm{Ca}\ \ \ >\mathrm{PO^4{-}CaF}$$

qui montre sa liaison avec le calcium.

Il est intéressant de noter quelles sont les liaisons les plus fréquentes dans la nature et celles qu'on n'y rencontre jamais.

L'*hydrogène* présente surtout les liaisons H-Cl, H-O, H-S, H-N, H-C.

Les *halogènes* sont liés habituellement aux métaux.

L'*oxygène* donne les liaisons O-H, O-O (ozone), O=O (oxygène libre), O-S, O-N, O-P, O-C, O-Si; O=S, etc.; il en donne aussi avec les métaux.

Le *soufre* se lie principalement à H, à O et aux métaux.

L'*azote* à Mg dans les constituants de la chlorophylle, à Fe dans l'hématine (1); à O, H et C dans une foule de combinaisons.

Le *phosphore* donne les liaisons P-H, P-O et P=O (2).

Le *silicium* forme Si-O et Si=O (3).

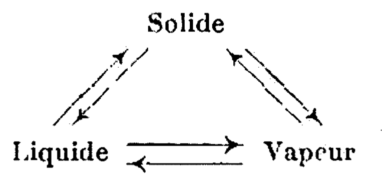
Le *carbone* se rencontre dans les liaisons C-H, C-O, C=O, C-S, C-N, C=N, C≡N, C-C, C=C.

(1) La *silvestrite* du Vésuve parait être Fe^5N^2.
(2) La *schreibersite* $(Fe,Ni,Co)^3P$ n'appartient qu'aux météorites.
(3) La liaison C-Si existe dans la *moissanite* des météorites.

Les liaisons Cl-O, N-Cl, C≡C (1), C-N$\lll$$^{O}_{O}$ par exemple ne se rencontrent ni dans les minéraux connus, ni dans les êtres vivants. Il en est de même des liaisons « organo-métalliques », C-métal, qui, dans nos laboratoires, surtout depuis la découverte par Victor Grignard des organo-magnésiens mixtes, sont de si puissants facteurs de synthèse (2). Ici, visiblement la technique scientifique dépasse la nature, qu'elle est loin d'égaler dans la plupart des domaines.

4°. — *L'état physique des corps purs naturels.*

L'eau est le seul corps abondant qui existe sous les trois états à la surface du Globe, où il subit constamment les 6 changements d'état indiqués dans le schéma :



Le soufre des volcans, le mercure dans les régions polaires peuvent présenter encore cette particularité.

L'anhydride carbonique n'est commun qu'à l'état gazeux, ou dissous (3).

L'oxygène, l'azote, les gaz nobles, n'existent libres qu'à l'état gazeux ou dissous.

Enfin beaucoup de substances ne sont connues sur le Globe qu'à l'état dissous : telles sont l'acide sulfurique (du Rio-Vinagre et en général des volcans), les bicarbonates, etc.

D. — *Associations d'ordre physico-chimiques : les solutions.*

Les solutions associent en un tout homogène les éléments de molécules différentes ou les ions de celles-ci. On peut classer les solutions suivant leur état physique.

1° Les solutions solides cristallines.

La formation de *cristaux mixtes* est une propriété élective, tout comme l'affinité. Mais tandis que celle-ci réunit surtout des éléments de caractères opposés, c'est le principe vulgaire « qui se ressemble s'assemble » qui régit la syncristallisation, soumise du

(1) Un composé acétylénique, l'*acide taririque*, a cependant été signalé parmi les « acides gras » non saturés. [Cité d'après E. André, « La Chimie des corps gras. Son état actuel » (Conférence). *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 492.]

(2) Dans les météorites on a rencontré la *cohénite* (Fe^3C) et la chalypite Fe^2C.

(3) Le quartz renferme souvent des inclusions formées d'une gouttelette de CO^2 liquide surmonté de sa vapeur, constituant ainsi un *tube de Natterer* en miniature.

reste à des lois moins rigoureuses, qui favorisent, au prix de concessions mutuelles, le rapprochement d'éléments analogues.

C'est ainsi que la *mangano-calcite* $(Ca,Mn)CO^3$, qui associe Ca et Mn, présente un angle dièdre, une densité, etc., intermédiaires entre les constantes correspondantes des constituants purs, *calcite* et *dialogite*.

Parfois, le remplacement isomorphique ne peut avoir lieu dans des composés trop simples : c'est le cas de K et Na. Mais dans des corps compliqués, tels que l'*alunite* $K[Al(OH^2]^3(SO^4)^2$, où le métal alcalin est comme perdu dans l'ensemble de la molécule, le remplacement est possible; il conduit graduellement, dans cet exemple, à la *natro-alunite*.

On sait quelles complications résultent, en minéralogie, pour la définition de l'espèce, de ces mélanges isomorphes. L'exemple le plus compliqué est sans doute celui des *tourmalines*, qui d'après Penfield et Wülfling répondent à la formule générale $R^9(Si^4B^2Al^3H^2O^{21})$, où chaque R peut être remplacé par H, K, Na, Li; 1/2 Mg, 1/2 Ca, 1/2 Fe″, 1/2 Mn″; 1/3 Al, 1/3 Fe‴, 1/3 Ti‴, 1/3 Cr‴; et enfin OH par F.

2° Solutions solides amorphes.

Ce sont les *verres naturels* (obsidiennes, etc...); les résines actuelles ou fossiles (ambre, etc...). On peut les considérer comme des solutions liquides très visqueuses en sursaturation : parfois il s'en sépare des cristaux, tout comme des aiguilles de *wollastonite* se forment dans les culots résiduels des verreries.

3° Solutions liquides.

Les représentants les plus importants de ces solutions sont les eaux naturelles des mers, des lacs et des cours d'eau.

Dans la mer tous les éléments de la nature provenant de composés solubles se trouvent associés, sous forme de molécules ou d'ions, dans la mesure où aucune réaction chimique ne les précipite.

La présence constante du gaz carbonique favorise la dissolution du fluorure et du phosphate de calcium; des carbonates de calcium, de fer, etc... sous forme de bicarbonates; de la silice à l'état colloïdal (1).

Grâce à ce rapprochement de tant de corps dans un même solvant, l'eau de mer nous fournit, dans les marais salants, successivement du gypse, du sel commun, des sels de magnésium, du brome, etc... Les gisements de sel gemme, de sels potassiques et magnésiques provenant de l'évaporation de mers anciennes, donnent naissance à des sources salées qui ramènent sans cesse à la mer une partie des sels qui en étaient issus.

En ne considérant que les corps les plus abondants, voici la composition de l'eau de mer :

(1) Un litre d'eau distillée dissout 0^{mg},70 de phosphate tricalcique. Un litre d'eau saturée de CO^2 en dissout 87 mg., soit 125 fois plus.

Composition de l'eau de mer.

	Pour 100 g. de sels	Par kg. d'eau de mer	
H^2O	....	965,000	965
NaCl	77,8	27,213	35
$MgCl^2$	10,9	3,807	
$MgSO^4$	4,7	1,658	
$CaSO^4$	3,6	1,260	
K^2SO^4	2,5	0,863	
$MgBr^2$	0,22	0,076	
$CaCO^3$ et divers (traces)	0,34	0,123	
	100,06	1000,000	1000

Cette composition varie un peu avec la profondeur, et à profondeur égale dans les différentes mers du Globe. Les eaux des mers fermées, comme la Mer Caspienne, ont une composition notablement différente; les eaux de la Mer Morte s'en écartent énormément en qualité et en quantité (1).

Voici enfin la comparaison de la proportion moyenne des substances dissoutes, dans l'eau de l'océan et dans les eaux courantes :

	Rivières	Océan
Carbonates	60,1	0,3
Chlorures	5,2	88,7
Sulfates	9,9	10,8
Divers	24,8	0,2
	100,0	100,0

Les eaux dites *minérales* associent des substances très nombreuses, dont la nature et la proportion varient avec la composition des roches traversées, la température, et la teneur en CO^2 qui facilite la dissolution de tant de corps.

* * *

D'autres mélanges liquides naturels sont constitués par les pétroles, étudiés plus haut.

(1) Le volume total de l'eau de mer étant 1330 millions km^3, on calcule que les sels de la mer formeraient, étendus sur toute la surface du Globe, une couche de $47^m,50$ d'épaisseur.

Dans les êtres vivants, on peut citer la sève des végétaux, les urines, de composition si variée, et le liquide salin du sang des animaux supérieurs. Dans ce dernier liquide, qui diffère beaucoup de l'eau de mer actuelle, Quinton a voulu retrouver un « aquarium marin », un îlot du milieu originel, de l'océan primitif où vécurent les ancêtres de tous les animaux terrestres (1).

4° *Solutions gazeuses.*

La plus importante de ces associations est l'atmosphère de la Terre, que l'on doit se représenter débarrassée des poussières solides et des gouttelettes d'eau en suspension.

Les travaux de Lavoisier et des savants de son époque établirent que l'air atmosphérique est essentiellement un mélange homogène d'oxygène et d'azote. Cavendish montra, en 1785, que 1 0/0 environ de l'air n'est ni de l'azote, ni de l'oxygène; il négligea de donner un nom à ce résidu, retrouvé par Ramsay, et qui constitue l'argon impur, fractionné ensuite en argon, hélium, néon, xénon et krypton.

Actuellement on reconnaît à l'air atmosphérique *sec, vers le niveau du sol*, la composition suivante en volumes :

Composition de l'air atmosphérique.

N^2	780,3 litres		
O^2	209,9 —		
Gaz nobles	9,4 —	A	9,383 994
		Ne	0,012 000
		He	0,004 000
		Kr	0,000 050
		Xe	0,000 0006
			9,4 litres
CO^2 (variable)	0,3 —		
H^2	0,1 —		
	1000,0 litres		

L'invariabilité de composition de la troposphère, constatée depuis l'avènement de la chimie moderne, paraît avoir sa cause principale dans le volume énorme de cette enveloppe, dans la fonction chlorophyllienne, dans les apports de gaz carbonique (fumerolles, etc...), enfin dans l'équilibre entre l'anhydride carbonique de l'atmosphère et celui des bicarbonates dissous dans les océans. Tout porte à penser cependant que cette composition, du moins en ce qui concerne le rapport de O^2 à CO^2, a dû beaucoup varier à travers les périodes géologiques.

(1) R. QUINTON, « L'eau de mer, milieu organique ». Chez Masson et Cie, Paris, 1904.

Il y a dans l'air un peu d'ozone, jusqu'à l'altitude de 50 km. environ (1).

Quant à la partie moyenne de l'atmosphère (stratosphère) on sait qu'elle est riche en azote et pauvre en oxygène : la partie supérieure enfin (haute stratosphère) est formée d'hélium, puis d'hydrogène aux confins des espaces interplanétaires.

* * *

Parmi les mélanges fournis par les fermentations on peut citer le *gaz des marais* (CO^2, N^2, H^2 et CH^4, avec parfois H^2S) (2) dans lequel Volta découvrit le méthane en 1778; les gaz CO^2 et CH^4 qu'il renferme sont dus pour une part à la fermentation de la cellulose, par l'action du *Bacillus amylobacter*, suivant l'équation :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O \rightarrow 3nCH^4 + 3nCO^2$$

Les *gaz naturels du sol* ont des origines et des compositions très variées.

Une mention spéciale doit être réservée aux *fumerolles*, qui accompagnent ou suivent les éruptions volcaniques et contiennent sans doute, outre de nombreux éléments phréatiques, quelques éléments juvéniles.

Les recueillir est souvent difficile; aussi, ces mélanges gazeux temporaires, vite dissipés dans l'atmosphère ou chimiquement altérés, ne sont-ils encore qu'imparfaitement connus. On y a trouvé les gaz ou vapeurs que voici :

$$H^2O,\ HCl,\ SO^2,\ CO^2,\ NH^3,\ O^2,\ N^2,\ H^2,\ CH^4,\ C^2H^4,\ CSO.$$

Les fumerolles entraînent des chlorures, des fluorures, les acides borique, sulfurique, formique, etc.

E. — *Associations d'ordre mécanique : mélanges hétérogènes.*

Cette dernière catégorie représente le mode le moins intime d'association; on le rencontre, en dehors des êtres vivants, dans la plupart des *roches*, dont l'étude constitue la pétrographie. On ne peut excepter de l'hétérogénéité que quelques roches, formées — généralement par voie chimique ou physico-chimique — d'un seul corps pur, telles que la glace, l'anhydrite, le gypse, certains calcaires (3).

Une classification des roches est fournie par leurs modes de formation.

(1) J. CABANES et J. DUFAY, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 191.

(2) Les *grisous* des houillères ont une composition analogue (CH^4, CO^2, N^2) ; voir : TURNER, *Philosophical Magazine*, 1839, t. **14**, p. 1. Les *gaz intestinaux* de l'homme sont dus à des fermentations et renferment H^2, CH^4, CO^2, N^2; voir : MAGENDIE, *Ann. Ch. et Phys.*, 1789, t. **2**, p. 294.

(3) La mousse des cascades et les nuages sont des mélanges hétérogènes fugaces d'eau liquide et d'air.

1. — Les *roches éruptives* sont le produit de la cristallisation, souvent effectuée lentement et sous pression, d'un magma primitiment visqueux.

Chacune d'elles a pour caractéristiques :

a) Sa *structure;*

b) Sa *constitution minéralogique*, fournie par l'analyse immédiate qualitative et quantitative, analyse où les liqueurs denses, l'aimant, les méthodes chimiques et surtout aujourd'hui le microscope polarisant, jouent le rôle principal.

Les minéraux dominants sont la silice et les silicates. La comparaison des teneurs en silice et en oxydes permet de classer ces roches en acides, neutres et basiques, et d'établir d'ingénieux diagrammes pour traduire ces résultats.

c) Sa *composition élémentaire*, dont la moyenne a été donnée plus haut.

On a effectué la *synthèse* de certains minéraux des roches éruptives et de quelques-unes de ces roches elles-mêmes.

La question de l'*âge* de ces roches est en dehors des considérations précédentes et appartient à la géologie. Le *métamorphisme de contact*, si brillamment étudié par A. Lacroix, est exercé par les roches éruptives sur les roches qu'elles traversent et dont elles englobent des fragments. Cette action crée souvent d'intéressantes associations minérales.

2. — Les *roches cristallophyliennes* ou *schistes cristallins* comprennent surtout les gneiss et les micaschistes Elles rappellent les roches éruptives, en ce que leur structure n'est jamais clastique, et qu'elles renferment, à quelques exceptions près, les mêmes minéraux; elles rappellent les roches sédimentaires par leur structure feuilletée.

Elles forment les couches les plus anciennes qui soient connues : nulle part on n'a trouvé leur substratum. On n'y rencontre jamais de fossiles. On pense qu'elles représentent les plus anciens sédiments, modifiés par le métamorphisme de contact et le dynamométamorphisme.

3. — Les *roches sédimentaires*, déposées au fond des eaux, plus rarement à l'air libre, sont généralement stratifiées. La nature de leurs fossiles, ainsi que l'observation — prudemment interprétée — de la continuité horizontale, de la superposition, de l'inclusion de roches plus anciennes, enfin du faciès, permettent de les répartir suivant une chronologie *relative* en 60 étages environ, dout la distinction longuement élaborée est une des gloires de la géologie française.

Les *éléments* associés dans une roche sédimentaire sont ceux de toutes les roches plus anciennes — éruptives, cristallophyliennes ou sédimentaires — dont elle ne constitue en somme qu'un remaniement.

D'autres associations se créent dans les sédiments après leur dépôt, par les *filons* qui les traversent, les *cristaux* et les *concrétions* qui s'y développent, les altérations qu'elles subissent à l'air ou par le métamorphisme de contact.

* * *

Les *transformations radioactives*, en créant des éléments nouveaux, ont associé par exemple, au cours des âges géologiques, à l'uranium qu'un terrain renfermait lors de sa formation, le radium, l'hélium et le plomb. Cette association hétérogène diffère totalement des précédentes par son mécanisme si particulier.

Les agents physiques ou chimiques extérieurs n'ont aucune prise sur ce phénomène, qui constitue une sorte d'*horloge*, ce qui a permis récemment une détermination approchée de l'*âge absolu* des terrains. Les rapports $\frac{He}{U}$ et $\frac{Ra(G)}{U}$ ont donné pour l'âge de l'Archéen 1400 à 1600 millions d'années; et pour le Carboniférien 340 millons d'années (1).

V. — Les cycles des éléments a la surface du Globe.

A. — *Généralités.*

Après avoir examiné la disposition des éléments à la surface du Globe, il convient de jeter un coup d'œil sur les transformations qui la modifient à chaque instant. Nous avons étudié la géographie des éléments, il nous reste à voir leur histoire; l'anatomie serait stérile sans la physiologie.

En appelant *cycle*, dans le sens le plus général, tout déplacement d'une particule matérielle, on peut distinguer plusieurs sortes de cycles, suivant l'ordre de grandeur des portions de matière qui se meuvent indépendamment :

1° Les *cycles radioactifs*, auxquels prennent part les protons et les électrons constituant les atomes, par exemple la dégradation du radium en radon et hélium.

De tels cycles sont *irréversibles*, du moins à la surface de notre planète, et n'intéressent, d'après nos connaissances actuelles, que certains isotopes d'un petit nombre d'éléments.

2° Les *cycles atomiques* ou *chimiques*, où s'engagent individuellement les atomes pour passer d'une molécule dans une autre : ce sont les réactions chimiques.

Dans le domaine étudié, certains de ces cycles sont *réversibles* ou autrement dits *fermés :* un exemple typique est celui du carbone, qui passe du gaz carbonique de l'air dans les composés organiques des végétaux, puis des animaux, et retourne enfin à l'état de CO^2 par la respiration et les fermentations.

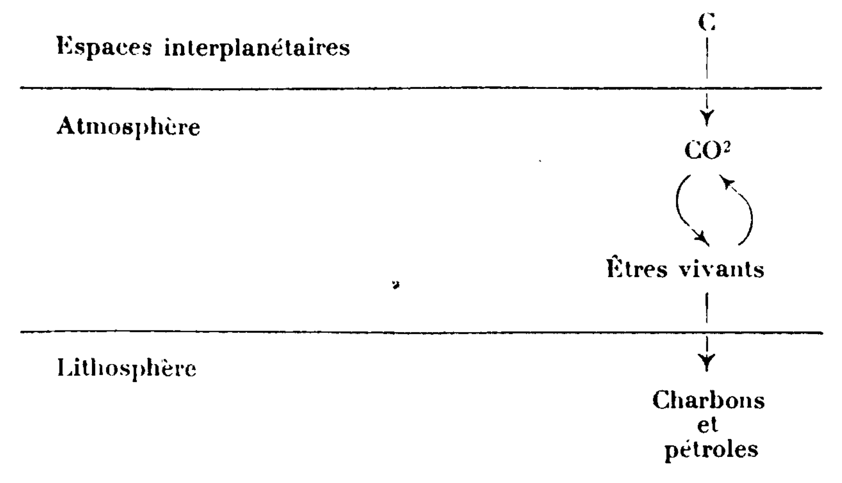
Mais ces transformations ne comprennent pas tout le cycle du carbone, dont une partie des atomes passe des molécules des êtres vivants dans celles des charbons et des pétroles, et sont soustraits par les roches encaissantes à toute évolution ultérieure.

(1) Voir la Conférence de Mlle Ellen Gleditsch, « L'âge des minéraux d'après la théorie de la radioactivité ». *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 853.

On a ainsi un *cycle irréversible divergent*, c'est-à-dire où le carbone *s'élimine* d'un cycle fermé.

Au contraire, l'apport de CO^2 que fournit à l'atmosphère la combustion des météorites charbonneuses constitue un *cycle irréversible convergent*, c'est-à-dire où du carbone *s'introduit* dans un cycle fermé.

Très schématiquement, ces diverses relations se représenteront ainsi :



On connaît encore pour le carbone d'autres *cycles partiels*, les uns ouverts, les autres fermés : leur ensemble constitue le *cycle total* du carbone à la surface de la Terre.

Parmi les cycles *totalement irréversibles* on peut citer l'altération en oxyde de fer des micas noirs ferrifères, qu'on peut observer par exemple tout près du Mont Gerbier-de-Jonc, dans l'Ardèche, où cet oxyde est exploité comme ocre rouge. C'est là une branche ouverte (cycle irréversible convergent) du cycle total du fer : car le fer que renferme l'oxyde en question ne fera jamais plus partie d'un mica noir à la surface de la Terre, bien qu'il puisse évoluer dans d'autres directions.

Certains corps sont des *terminus accidentels*, parce que, protégés par les corps qui les entourent, ils échappent désormais, du moins en partie, aux réactions chimiques : tels sont les constituants de la houille, du pétrole, les pyrites noyées dans l'argile, etc.

D'autres sont des *terminus absolus* : ce sont les termes finaux d'une dégradation. Les éléments y sont à l'état de mort chimique, ou tout au moins de sommeil. Parmi ces corps, on peut citer le graphite, le diamant et le quartz cristallisé; ce dernier seul, du reste, est un produit vadose, les deux autres ayant été formés vraisemblablement dans les parties profondes du Globe.

Evidemment, on peut discuter ces conceptions, soutenir que le diamant s'oxyde lentement à l'air à la température ordinaire, et que les cristaux de quartz se dissolvent lentement dans l'eau chargée de gaz carbonique. La nature a les siècles devant elle, et le facteur

temps est important en géochimie. Mais il semble justement que ces corps en ont subi l'épreuve : les beaux cristaux de quartz limpide exposés dans beaucoup de gisements, depuis des millénaires, aux agents atmosphériques, ne présentent pas trace d'altération.

Certains atomes, comme ceux des gaz rares et de quelques métaux, ne prennent aucune part aux cycles chimiques.

Un très grand nombre de cycles chimiques se réalisent par l'intervention d'êtres vivants : les microorganismes spécialisés (fermentations putride, ammoniacale, nitreuse, nitrique; assimilation de l'azote de l'air, etc...) ont une importance particulière à ce point de vue. Dans les schémas qui suivront, leur intervention sera indiquée par un signe spécial.

3° Les *cycles moléculaires* intéressent les molécules se déplaçant individuellement, c'est-à-dire les molécules des fluides : liquides et gaz. Leur intérêt ne peut être méconnu : le passage du gaz carbonique des fumerolles d'un volcan dans l'atmosphère terrestre intéresse l'existence des végétaux et par suite des animaux et de l'homme lui-même.

Un autre cycle moléculaire est le *cycle fermé de l'eau*, qui passe des océans dans l'atmosphère pour retomber en pluie et retourner aux océans; son importance est considérable. Les cycles moléculaires comprennent, on le voit, les *changements d'état*.

4° Les *cycles mécaniques ou détritiques* mettent en mouvement *d'ensemble* des fragments de dimensions perceptibles de la matière : ce sont des déplacements de solides, dont la formation des galets et des sables est un exemple. Ces phénomènes sont du ressort de la géologie.

En résumé, changements dans les *noyaux atomiques*, dans l'arrangement des *atomes*, des *molécules*, des *fragments* perceptibles de la matière : voilà les caractéristiques des 4 catégories de cycles que j'ai distinguées. Parmi eux, les cycles chimiques et moléculaires intéressent plus particulièrement les chimistes et les géochimistes.

* * *

Un exemple désormais classique, où entrent en jeu des cycles des trois dernières catégories, est *l'altération des granites* (1). Des influences surtout mécaniques (gelée, pesanteur, etc.) désagrègent d'abord le granite en « arènes granitiques ». Le quartz roulé peut donner des graviers, puis du sable siliceux, pur ou micacé. L'altération chimique des feldspaths, par CO^2 et H^2O de l'air, produit de la kaolinite, entraînable mécaniquement, tandis que des carbonates alcalins et du bicarbonate de calcium passent en solution. Ce dernier peut déposer du calcaire, soit à l'état pur, soit cimen-

(1) Le cas envisagé ici est celui où le feldspath subit l'altération *kaolinique*, qui est la plus anciennement connue. Pour l'altération *latéritique* des roches feldspathiques, définie par A. Lacroix comme une altération superficielle caractérisée par la mise en liberté d'alumine, voir : P. Lemoine, « La latérisation », *Bull. Soc. de l'Industrie minérale* (4), 1908, t. 9.

tant les grains du sable et donnant un grès, soit se mélangeant à l'argile et formant une marne (*sensu stricto*).

Ce n'est là qu'une partie du cycle total du silicium, si important pour la géochimie et pour la géologie elle-même.

De même que les théories transformistes, en rendant vivante elle-même la science de la vie, ont rajeuni la biologie, grâce à la notion de *cycle* la minéralogie descriptive a perdu son caractère aride d'autrefois. Ouvrons la « *Minéralogie de la France et de ses Colonies* », l'œuvre magistrale d'Alfred Lacroix : nous y trouvons à chaque minéral l'étude de ses *conditions de gisement*, c'est-à-dire de ses rapports avec le milieu ambiant, avec les minéraux dont il dérivé, qu'il engendre par altération, ou qui lui sont *associés*.

Désormais les *inclusions* que renferme un minéral, telles que débris d'argile, gouttelettes de liquide, bulles de gaz, ne sont plus de simples curiosités de collection, des *lusus naturæ*, mais des témoins précieux du milieu où le cristal s'est formé. Tout cristal inclus dans un autre est de formation plus ancienne. En multipliant ces observations on arrive à substituer, à une sèche nomenclature d'espèces et de localités, *la minéralogie en action*, dont l'intérêt est des plus captivants.

*
* *

Nous ne ferons pas l'étude des cycles fort complexes qui se déroulent *à l'intérieur des organismes*; elle n'est encore qu'ébauchée et du domaine spécial de la chimie physiologique. Mais il convient d'insister encore sur le rôle considérable des êtres vivants dans les grands cycles de la nature, surtout des microorganismes, qui compensent leur petitesse par leur nombre et sont souvent adaptés à provoquer des réactions spécifiques de chacun d'eux.

Je viens de parler des réactions qui se passent « dans la nature »; on entend par là : *en dehors de l'activité intelligente de l'homme*. La production de CO^2 par la respiration humaine est un phénomène naturel; la production du même gaz dans un foyer d'usine n'est pas dans ce cas. Au fur et à mesure que l'industrie humaine se développe, les réactions chimiques qu'elle effectue, en particulier la transformation en CO^2 des composés du carbone, tendent à prendre une importance non négligeable, sinon comparable à celle des réactions naturelles.

*
* *

Je me bornerai à l'étude sommaire des cycles du carbone et de l'azote, qui sont d'ailleurs parmi les mieux connus et les plus intéressants (1).

(1) Pour le cycle du *manganèse*, voir : VERNADSKY, *op. cit.*, p. 74. Pour le cycle du *silicium : ibid.*, p. 121; P. LEMAY et J. JALOUSTRE, « Le silicium et la matière vivante », *La Nature*, 1924, t. 53, p. 189. Pour le cycle du *potassium*, Camille MATIGNON, « Les stocks mondiaux de potasse et l'évolution des sels potassiques à la surface de la Terre », *Revue Scientifique*, 1919, t. 57, p. 226.

B. — *Cycle du carbone.*

L'atmosphère, réservoir naturel du gaz carbonique, en contient environ, d'après les calculs de Clarke et de Schloesing, $2,2.10^{12}$ à $2,4.10^{12}$ tonnes. Ce corps est localisé dans la troposphère, dont les vents uniformisent la composition.

Les *apports* de CO^2 dans l'atmosphère sont considérables :

1° Le gaz carbonique des volcans et des fumerolles. On pense qu'il doit son origine à la pyrogénation des calcaires et des dolomies; une partie doit provenir des inclusions de CO^2 existant dans le quartz des granites, etc.

2° Les *fermentation* et la *respiration* des êtres vivants.

Les 1500 millions d'hommes qui peuplent la Terre rejettent annuellement, à eux seuls, $4,5.10^8$ tonnes de CO^2.

3° Les *combustions spontanées* des forêts et des houillères.

Il faut y rattacher la combustion des charbons par l'homme : elle a déversé dans l'atmosphère, en 1913, environ 10^9 tonnes de CO^2, soit 1/500 du gaz carbonique que contient celle-ci. La combustion des pétroles n'est pas comprise dans cette estimation.

4° Les eaux naturelles laissent échapper dans l'air le gaz carbonique qu'elles tiennent en solution.

5° Les *météorites charbonneuses*, qui renferment du carbone libre ou combiné, s'enflamment dans l'atmosphère en dégageant CO^2.

Les *pertes* de l'atmosphère en CO^2 ont aussi plusieurs causes :

1° La *kaolinisation* des feldspaths et des minéraux analogues cause la « pourriture » du granite avec production de carbonates. C'est un facteur considérable et Högborn admet que tous carbonates du Globe ont cette origine.

2° La *photosynthèse* ou *assimilation chlorophyllienne* (1) est aussi un facteur important.

Bonnet (1769), Priestley (1771), Ingenhouz (1779), Sénebier (1783) ont découvert diverses particularités de ce phénomène, définitivement élucidé par de Saussure (1804), puis précisé par Garreau (1850) et plus tard par Boussingault. Ce dernier avait déjà entrevu que le « coefficient chlorophyllien » c'est-à-dire la rapport $\frac{\text{Vol. } O^2}{\text{Vol. } CO^2}$ est égal à 1, fait définitivement acquis par les belles expériences de Maquenne.

Pour que l'assimilation ait lieu, il faut *à la fois* du protoplasme et de la chlorophylle; le premier de ces corps, au soleil, peut engendrer le second. La chlorophylle ne contient ni S, ni P, ni Fe, mais du magnésium, en liaison N-Mg, d'après Willstätter. dans un composé du pyrrol (2). Elle s'apparente ainsi à l'hémoglobine, qui

(1) Voir Maquenne, « Sur la théorie de la fonction chlorophyllienne », *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 649. (Conférence). R. Pummerer, « Organische Chemie » (Forschungsberichte). Chez Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1921, p. 160-169.

(2) Cette liaison existe aussi dans Mg^3N^2, dans $Mg(N^3)^2$ et dans les « magnésylamines » telles que C^2H^5-NH-MgCl de L. Meunier et de J. Houben.

renferme du fer, et peut-être aux pigments respiratoires de divers animaux, renfermant du cuivre ou du vanadium.

Suivant la théorie de Baeyer (1870), le premier stade de l'assimilation serait le *formol*, CH^2O. On aurait :

1° $H^2O + CO^2 \rightarrow H^2CO^3$;
2° $HO\text{-}CO\text{-}O\text{-}H \rightarrow H\text{-}CO\text{-}H + O^2$;
3° $n COH^2 \longrightarrow$ *hydrates de carbone* (polymérisation).

D'autres théories font intervenir les peroxydes.

Suivant Arrhénius, 1/50 du CO^2 de l'air est fixé annuellement par les plantes ; suivant Molliard, 1/70 seulement.

3° Les eaux naturelles peuvent dissoudre le CO^2 de l'air. A l'inverse des deux facteurs précédents, celui-ci agit, d'après Schloesing, d'une manière *automatique* pour régler la teneur de l'air en gaz carbonique.

Le gaz carbonique dissous dans l'eau est, en effet, en équilibre avec le bicarbonate de calcium dissous, d'une part, d'autre part avec le CO^2 de l'air. Le bicarbonate de calcium dissous est lui-même en présence de $CaCO^3$, en suspension ou formant la charpente des coquilles des mollusques, etc. Comme on le voit sur le schéma, les réactions réversibles — compliquées encore, en réalité, par la présence de l'acide H^2CO^3, de $CaCO^3$ dissous, de leurs ions, et des ions du bicarbonate — assurent l'équilibre. Les organismes aquatiques riches en calcium (mollusques, crustacés et surtout protozoaires) jouent un rôle important dans ces processus, qui, avec la kaolinisation, règlent la formation des dépôts calcaires.

L'attaque de $CaCO^3$ par l'eau riche en CO^2, qui forme $Ca(HCO^3)^2$ dissous, s'effectue aussi à travers les *diaclases* des calcaires terrestres : elle les élargit, en donnant des gouffres, avens, grottes et cavernes. Les eaux courantes emportent à la mer une partie de ce bicarbonate; une autre partie abandonne $CaCO^3$ sous forme de cristaux ou de concrétions (stalactites et stalagmites), ou encore va souder des fragments de roches, des galets ou des grains de sable, en donnant des brèches, des poudingues ou des grès.

Le CO^2 total de la mer, dissous ou combiné, est estimé à $3{,}57.10^{13}$ tonnes par Schloesing, à 7.10^{13} tonnes par Dittmar.

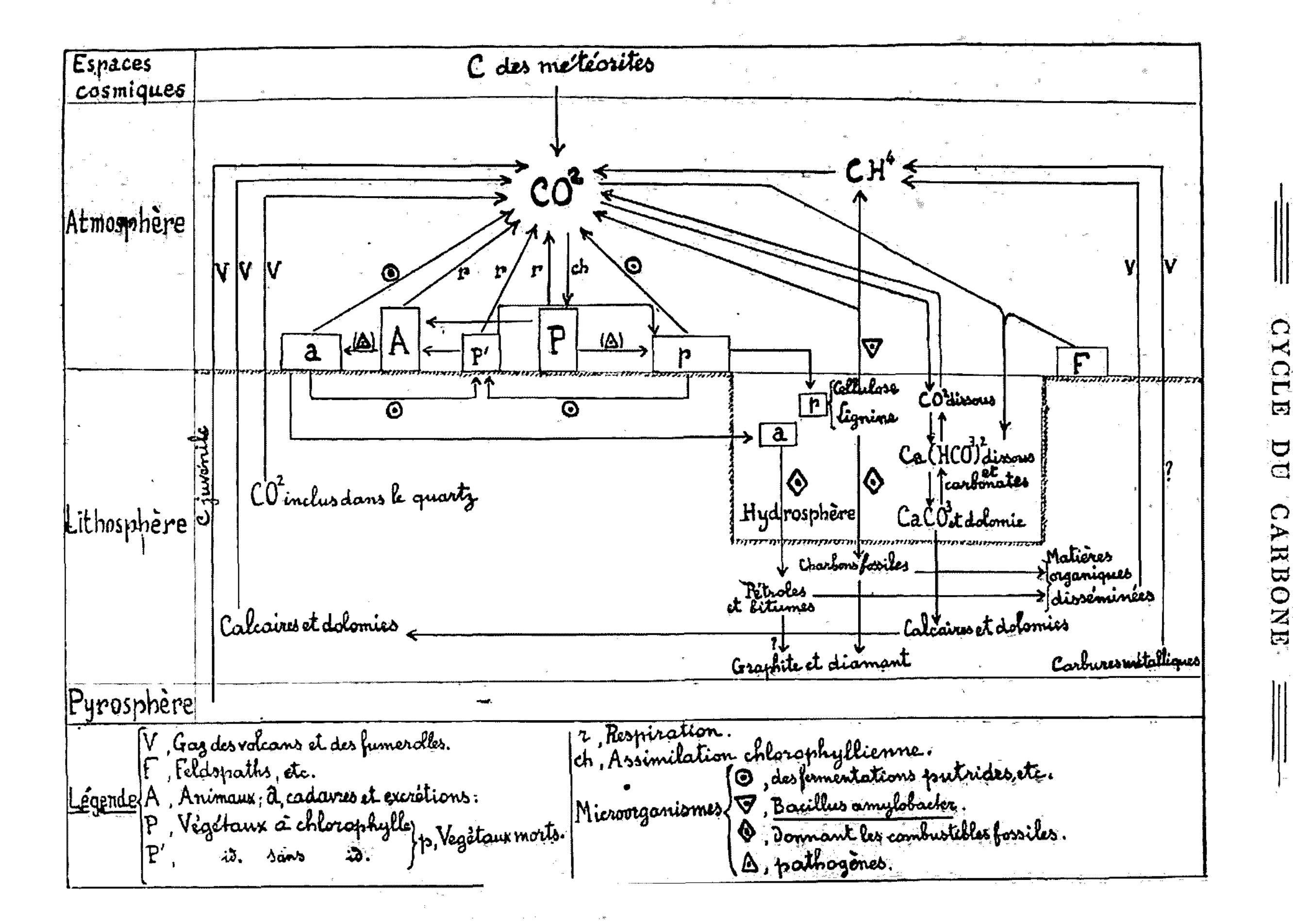
* * *

Des végétaux à chlorophylle le carbone passe dans les animaux herbivores et de là dans les carnivores. Après leur mort, les végétaux peuvent se décomposer à l'air et former l'*humus*, où les saprophytes puisent pour leur nourriture des principes carbonés.

Dans des circonstances favorables et au sein de l'eau, des végétaux ont pu subir, sous l'influence de microorganismes, une décomposition particulière, dont voici les étapes (1) :

(1) Voir : Daniel FLORENTIN, « Les progrès récents de la Chimie du Carbone et de la Houille ». Conférence, *Bull. Soc. Chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 721

André KLING, « Les aspects actuels du problème de la houille et de sa constitution ». *Revue Scientifique*, 1924, p. 615, 648, 677.



CYCLE DU CARBONE

La *cellulose* a donné CO^2 et CH^4, qui, par un processus analogue, se rencontrent dans le *gaz des marais* formé de nos jours.

La *lignine*, les *résines* et les *protéines* ont produit, après leur enfouissement dans les couches sédimentaires, et dans un temps relativement court — à l'échelle géologique — les charbons fossiles (houille, etc.) (1), dont ils ont fourni respectivement les constituants *ligneux*, *résineux* (bitumineux) et les *corps azotés cycliques*.

***

Les cadavres des animaux, qui subissent à la surface du sol à la *fermentation putride*, ont donné au sein de l'eau, dans des conditions spéciales, des pétroles. Ces derniers se sont altérés parfois en asphaltes et bitumes.

L'origine organique des pétroles est prouvée par leur pouvoir rotatoire, leur teneur en produits azotés dérivés de la quinoléine — ce qui fait pencher pour l'origine animale — et en produits sulfurés dérivés du thiophène.

Le fait qu'on ait trouvé une sorte de pétrole dans une loge d'une ammonite, l'odeur de pétrole observée au clivage des cristaux de gypse à gastropodes inclus du Stampien de Portel et dont j'ai parlé plus haut, la découverte récente d'hydrocarbures dans les huiles de poissons actuels, la formation lente de l'*adipocire* aux dépens des cadavres dans les cimetières, corroborent la théorie précédente.

Les constituants carbonés des organismes disparus ont laissé d'autres témoins : ce sont les matières organiques dispersées, brunes ou noirâtres, qui imprègnent tous les sédiments, et qui restent après l'attaque par les acides des calcaires et des dolomies, roches qu'elles rendent souvent fétides au choc.

L'ensemble de ces matières représente une masse énorme, difficile à évaluer. On admet que, dans les parties profondes du Globe, leur carbone peut être dissous par le magma de la pyrosphère et recristalliser ensuite sous forme de graphite ou de diamant.

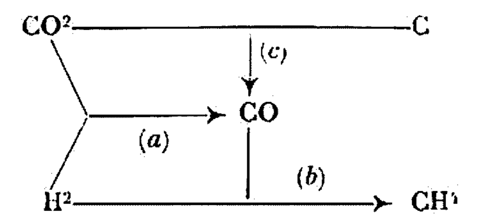
Pour épuiser le cycle du carbone, il me reste à dire un mot des composés carbonés, autres que CO^2, qui sont rejetés par les volcans. Ils consistent surtout en méthane, éthylène et autres carbures, et en oxyde de carbone. On est réduit à des conjectures sur leur origine.

Pour certains auteurs, les hydrocarbures proviennent de l'action de l'eau, à une température élevée, sur des carbures métalliques tels que Fe^3C, dans les profondeurs de la Terre. Ils peuvent aussi résulter de la pyrogénation des composés organiques dispersés dans les sédiments.

En ce qui concerne le méthane et l'oxyde de carbone, et si on se rappelle que les gaz des volcans renferment de l'hydrogène et du

(1) Des cailloux roulés de *houille* existent déjà dans les couches supérieures de l'étage stéphanien (Carboniférien supérieur ou Ouralien).

gaz carbonique, on peut envisager aussi, par exemple, les réactions représentées dans le schéma suivant :



La réaction (*c*) est depuis longtemps connue; les réactions (*a*) et (*b*) ont été comme on sait réalisées au laboratoire par P. Sabatier, dans ses recherches sur la catalyse (1).

C. — *Cycle de l'Azote.*

La troposphère renferme les 4/5 environ de son volume d'azote libre (N^2) et la basse stratosphère est presque entièrement formée de ce gaz : l'atmosphère est le réservoir naturel de l'azote, comme du carbone et de l'oxygène.

Le bilan de l'azote atmosphérique se calcule par des apports et par des pertes.

Les *apports* sont de plusieurs origines :

1° Les volcans déversent dans l'atmosphère, outre un peu d'ammoniaque, une petite quantité d'azote libre, qui sans doute est en partie d'origine vadose et peut provenir par exemple de l'atmosphère. Une autre portion doit être phréatique, et résulter de la pyrogénation de composés organiques dispersés dans les sédiments. Enfin, on a supposé que des nitrures métalliques existent dans les profondeurs du Globe et se décomposent par l'eau en donnant de l'ammoniaque.

2° Les gaz souterrains, étudiés par Ch. Moureu et Lepape, renferment, on l'a vu, de l'azote mélangé aux gaz nobles : ce sont là des témoins de l'atmosphère des anciens âges, qui retournent à l'atmosphère actuelle.

3° Diverses fermentations (putride, ammoniacale, etc.) dégagent de l'azote et de l'ammoniaque; aussi l'azote est-il un constituant du « gaz des marais ».

L'azote et l'ammoniaque qui existent dans les gaz des pétroles se rattachent à cette catégorie, dans la mesure où les pétroles représentent des produits d'altération de cadavres d'animaux.

4° Les eaux naturelles douces ou salées peuvent dégager leur azote dissous qui est constamment en équilibre avec l'azote de l'atmosphère. Ce phénomène a peu d'importance, étant donnée la faible solubilité de l'azote.

5° Les incendies spontanés de forêts dégagent de l'azote libre.

(1) Paul SABATIER, « La catalyse en chimie organique », 2e édition. Paris et Liége, chez Ch. Béranger, 1920; p. 148-190.

6° L'azote inclus ou combiné dans certaines météorites, où cet élément est rare d'ailleurs, se dégage sous la forme N^2 lors de leur échauffement ou de leur combustion dans l'atmosphère.

Les *pertes* sont les suivantes :

1° Les eaux naturelles dissolvent l'azote de l'air.

2° L'azote et l'oxygène de l'air se combinent, sous l'influence de l'électricité atmosphérique, pour donner des oxydes de l'azote, qui, entraînés par les pluies, donnent en définitive des nitrates dans la terre végétale : c'est, réalisée par la nature, la belle expérience de Cavendish; c'est aussi l'actuel *procédé norvégien* de synthèse des nitrates. L'importance de ce facteur est loin d'être négligeable.

3° Enfin certains microorganismes assimilent directement l'azote de l'air, comme l'ont établi les travaux de Schlœsing, Berthelot, Georges Ville, Winogradsky et autres savants (1). Quand on songe à la difficulté qu'on éprouve au laboratoire à briser la molécule N^2, pour engager l'azote dans des combinaisons (2), on ne peut que s'émerveiller de ce phénomène de la nature, qui a lieu à la température ordinaire, comme celui qui libère l'oxygène de la molécule CO^2.

Toutes les bactéries fixatrices d'azote exigent des sucres pour leur alimentation : c'est l'énergie dégagée dans l'oxydation de ces sucres qui brise la molécule N^2, et la transforme en produits organiques.

On connaît trois groupes de ces bactéries :

A). La première catégorie comprend des bactéries anaérobies *(Claustridium pastorianum, C. americanum)*, ou aérobies *(Azotobacter, Pseudomonas leuconitrophilus)*, qui puisent dans l'humus les sucres dont elles ont besoin (3).

B). D'autres vivent en symbiose avec des algues qui leur fournissent les hydrates de carbone fabriqués par photosynthèse; en échange, les bactéries alimentent les algues en produits azotés.

Après la mort des bactéries, leur azote combiné subit la nitrification et concourt ainsi à l'alimentation des végétaux supérieurs.

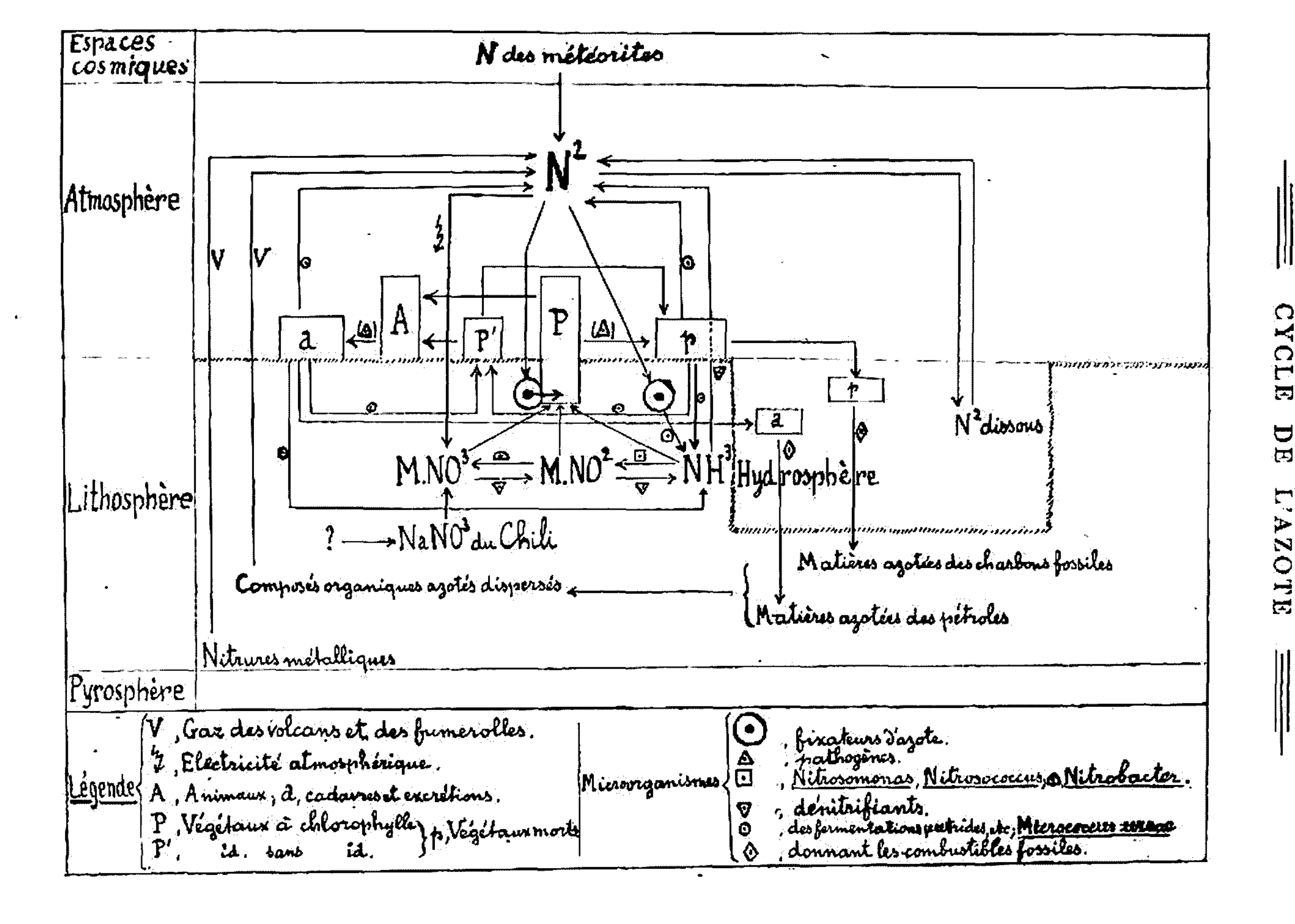
C). Certaines bactéries enfin vivent en symbiose avec des légumineuses, et provoquent des nodosités sur leurs racines, où elles se développent en leur empruntant des sucres tandis qu'elles leur cèdent des composés azotés (4). La plante utilise ceux-ci, sans préjudice de ceux qu'elle tire, comme tout végétal, du fonds commun de l'humus. Cet azote, par la mort de la légumineuse, rentre dans le cycle général.

(1) Voir Etienne BURNET, « Microbes et toxines ». Chez Ernest Flammarion. Paris. 1922, p. 21-27.

(2) On sait que ces réactions n'ont lieu en général qu'à des températures élevées. Cependant quelques métaux, par exemple le calcium, absorbent à froid l'azote de l'air en donnant des nitrures (Ca^3N^2).

(3) Certaines mucédinées fixent dans les mêmes conditions l'azote atmosphérique : par exemple des *Penicillium* et des *Sterigmatocystis*.

(4) On a décrit plus récemment des bactéries fixatrices d'azote, associées à des rubiacées, sur la tige desquelles elles se fixent, au niveau de l'aisselle des feuilles.


Espaces cosmiques
N des météorites
Atmosphère
N^2
V
V
A
a
P'
P
p
p
a
N^2 dissous
M.NO³
M.NO²
NH³
Hydrosphère
Lithosphère
? ⟶ NaNO³ du Chili
Matières azotées des charbons fossiles
Composés organiques azotés dispersés
Matières azotées des pétroles
Nitrures métalliques
Pyrosphère
Légende
V, Gaz des volcans et des fumerolles.
Electricité atmosphérique.
A, Animaux, a, cadavres et excrétions.
P, Végétaux à chlorophylle
P', id. sans id.
p, Végétaux morts
Microorganismes
, fixateurs d'azote.
, pathogènes.
, Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrobacter.
, dénitrifiants.
, des fermentations putrides, etc;
, donnant les combustibles fossiles.

***

Des végétaux, l'azote passe dans les animaux herbivores, puis dans les carnivores : quand le loup digère l'agneau, des diastases ramènent les albuminoïdes de l'agneau à des composés plus simples — acides aminés — qui se transforment, sans doute par l'action de nouvelles diastases, en albuminoïdes de loup. L'urée des urines, par la fermentation ammoniacale, due au *Micrococcus ureae*, met de l'ammoniaque en liberté.

Les cadavres de tous les êtres, animaux ou végétaux, subissent les fermentations putrides qui, par l'intermédiaire d'amines et d'acides amidés, restituent l'azote sous les formes N^2 et NH^3 à l'atmosphère et à l'humus.

Au sein de l'eau, dans des conditions réalisées en grand aux époques géologiques, un autre processus est possible : la transformation des plantes en charbons fossiles, où l'azote s'accumule sous forme de composés cycliques. tandis que les cadavres des animaux donnent des pétroles, reufermant des dérivés de la quinoléine, accompagnés de NH^3 et N^2.

***

L'ammoniaque libérée par la décomposition *post mortem* des végétaux et des animaux subit dans l'humus le processus bactérien très important de la nitrification, découvert par Schlœsing et Müntz.

L'*ammoniaque* ou les sels ammoniacaux sont transformés en *nitrites* par les « ferments nitreux » *(Nitrosomonas, Nitrosococcus)*; dans une seconde phase, les nitrites sont transformés en nitrates par le *Nitrobacter* de Winogradsky.

Sous ces trois formes — ammoniaque, nitrites et nitrates — l'azote est absorbé par les racines des plantes. Les matières organiques azotées peuvent être aussi assimilées ; cependant, sauf sans doute pour les saprophytes, c'est l'absorption des nitrates qui est de beaucoup prépondérante (1). Les « ferments » nitreux et nitrique ne peuvent pas vivre en présence d'un excès des corps qu'ils transforment ou qu'ils préparent; des ferments antagonistes de *dénitrification* ramènent une partie des nitrites et des nitrates à l'ammoniaque et à l'azote libre. Mais l'action de ceux-ci ne doit pas prédominer, là où l'agriculteur veut tirer profit des ferments nitrifiants.

***

Il reste à mentionner une source naturelle d'azote importante pour l'homme : les nitrates du Chili, dont le mode de formation est mal connu (2); ils sont accompagnés d'iodures et d'iodates.

(1) En réalité, NH^3 est absorbé de préférence aux nitrates et aux nitrites; mais d'ordinaire ce sont les nitrates qui abondent. A haute dose, les nitrites sont toxiques pour les plantes.

(2) Consulter : MÜNTZ, *Ann. Ch. Ph.*, 1887 (6), t. 11, p. 131; J. STOKLASA, « Sur l'origine du salpêtre du Chili », *Chem. Zeitung.*, 1924, t. 43, p. 4; article résumé dans *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 36, p. 1974.

On les emploie comme engrais, concurremment avec les nitrates de synthèse (procédés par NH^3; procédé norvégien) et les engrais organiques ou ammoniacaux.

* * *

Je terminerai ici cette étude, nécessairement très incomplète.

L'histoire de l'atomistique nous a prouvé qu'une théorie ne naît jamais par l'effort d'un seul homme, mais résulte d'une élaboration séculaire dans les cerveaux des penseurs de tous les âges; et l'étude des cycles nous a fait voir que les mêmes atomes, qui formèrent autrefois la chair de nos ancêtres, revivent dans notre chair en des associations sans cesse renouvelées. La science moderne nous rend ainsi doublement solidaires de nos aïeux, et nous donne l'impression d'appartenir à une humanité plus grande, qui, suivant la puissante expression d'Auguste Comte, se compose de plus de morts que de vivants.

BIBLIOGRAPHIE

Histoire de la Chimie.

F. Hoefer, *Histoire de la Chimie.* 2e édition, en 2 tomes. Chez Firmin-Didot, Paris, 1886.

M. Berthelot, *Les origines de l'Alchimie.* Chez Steinheil, Paris, 1885.

M. Berthelot et Ch. Em. Ruelle, *Collection des anciens alchimistes grecs.* 3 vol. Chez Steinheil, Paris, 1887-1888.

M. Berthelot, *Introduction à l'étude de la Chimie des Anciens et du Moyen âge.* Chez Steinheil, Paris, 1889.

M. Berthelot, *La révolution chimique. Lavoisier.* Chez Félix Alcan, Paris, 1890.

Ad. Wurtz, *La théorie atomique.* Chez Germer Baillère et Cie, Paris, 1879.

R. Lespieau, *La molécule chimique.* Chez Félix Alcan, Paris, 1920.

Ernst von Maeyer, *Geschichte der Chemie.* Chez Veit et Cie, Leipzig, 1895.

Lemery, *Cours de Chymie.* Nouvelle édition, revue par Baron. Chez Jean-Thomas Herissant, Paris, 1756.

Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie.* 3 volumes. Chez Cuchet, Paris, 1789.

Les atomes et la radioactivité.

Jean Perrin, *Les atomes.* Chez Félix Alcan, Paris, 1914.

Fr. Soddy, *Le Radium.* Traduit de l'anglais par A. Lepape. Chez Félix Alcan, Paris, 1921.

Adolphe LEPAPE, *La discontinuité et l'unité de la matière*, dans *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 1, 1922.

A. BERTHOUD, *La constitutution des atomes*. Chez Payot et Cie, Paris, 1922.

L. GRAETZ, *Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwickelung*. Chez J. Engelhorns Nachf., Stuttgart, 1922.

A. BERTHOUD, *Les nouvelles conceptions de la matière et de l'atome*. Chez Gaston Doin, Paris, 1923.

Jean BECQUEREL, *La radioactivité et les transformations des éléments*. Chez Payot et Cie, Paris, 1924.

Mme Pierre CURIE, *L'isototopie et les éléments isotopes*. Édité par la Société « Le Journal de Physique », Paris, 1924.

G. URBAIN, *Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome*. Chez Gauthier-Villars, Paris, 1925.

T. W. RICHARDS, *Poids atomiques et isotopes*, dans *Bull. Soc. chim.* (4), t. **39**, p. 109, 1926.

Physique du Globe et Géologie.

DE LAUNAY, *La Science géologique*. Chez Armand Colin, Paris, 1905.

HAUG, *Traité de Géologie*. 2 tomes. Chez Armand Colin, Paris, 1921.

J. LEUBA, *Introduction à la Géologie* Chez Armand Colin, Paris, 1925.

A. WEGENER, *La genèse des continents et des océans*. Traduit par M. Reichel. Chez A. Blanchard, Paris, 1924.

Gérard SCHOTT, *Physische Meereskunde*. « Sammlung Göschen ». Leipzig, 1903.

A. BERGET, *Les problèmes de l'Océan*. Chez E. Flammarion, Paris, 1920.

ROUCH, *Manuel d'océanographie physique*. Chez Masson et Cie, Paris, 1922.

Minéralogie et pétrographie.

Alfred LACROIX, *Minéralogie de la France et de ses colonies*. 5 volumes. Chez Baudry et Cie, Paris, 1893-1913.

P. GROTH et K. MIELEITNER, *Mineralogische Tabellen*. Chez R. Oldenbourg, Munich et Berlin, 1921.

W. BRUHNS, *Petrographie*. « Sammlung Göschen », Leipzig, 1910.

F. RINNE, *Étude pratique des roches*. Traduit et adapté par L. Pervinquière. Chez F. R. de Rudeval, Paris, 1905.

F. FOUQUÉ et Michel LÉVY. *Synthèse des minéraux et des roches*. Chez G. Masson, Paris, 1882.

Stanislas MEUNIER, *Les méthodes de synthèse en minéralogie*. Chez Baudry et Cie, Paris, 1891.

Chimie.

Ad. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie* et ses 2 suppléments. 14 volumes. Chez Hachette, Paris. 1874-1908.
Henri Moissan, *Traité de Chimie minérale*. Chez Masson, Paris, 1904-1906.
H. Erdmann, *Traité de Chimie minérale*. Traduction française par A. Corvisy. 2 tomes. Chez A. Hermann et fils, Paris, 1912-1914.
Ettore Molinari, *Trattato di Chimica generale*, etc. Vol. I : *Chimica inorganica*. Chez Ulrico Hoepli, Milan, 1918.
Fritz Ephraim, *Anorganische Chemie*. Chez Theodor Steinkopff, Dresde et Leipzig, 1922.
Charles Moureu, *Notions fondamentales de Chimie organique*. 8e édition. Chez Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1925.
Victor Meyer et Paul Jacobson, *Lehrbuch der organischen Chemie*. 2e édition, 2 volumes en 6 tomes. 1907-1924.
Beilstein, B. Prager, P. Jacobson, etc., *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*. 4e édition, tomes **1-8**. Chez Julius Springer, Berlin, 1918-1925.
J. M. Henry Violette et P. J. Archambault, *Dictionnaire des analyses chimiques*. Second tirage. 2 tomes. Chez Lacroix et Baudry, Paris, 1859.

Géochimie.

W. Vernadsky, *La Géochimie*. Chez Félix Alcan, Paris, 1924.

Chimie biologique, physiologique et agricole.

Jacques Duclaux, *La Chimie de la matière vivante*. Chez Félix Alcan, Paris, 1920.
E. Lambling, *Précis de biochimie*. Chez Masson et Cie, Paris, 1921.
M. Arthus, *Précis de chimie physiologique*. Chez Masson et Cie, Paris, 1918.
M. Molliard, *Nutrition de la plante*. 4 volumes, chez Octave Doin, Paris, 1921-1925.
L. Maquenne, *Précis de physiologie végétale*. Chez Payot et Cie, Paris, 1922.
Louis Hackspill, *L'azote*. Chez Masson et Gauthier-Villars, Paris, 1922.
Fonzes-Diacon, *Précis de toxicologie*. 2e édition. Chez A. Maloine, Paris, 1912.
Kohn-Abrest. *Les progrès en chimie toxicologique* (Conférence). — *Bull. Soc. chim.* (4), t. **37**, p. 773-812, 1925.
Paul Sabatier, *Leçons élémentaires de Chimie agricole*. 2e édition. Chez Masson et Cie, Paris, 1903.
E. Chancrin, *Chimie agricole*. 5e édition. Chez Hachette, Paris, 1915.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1925

PRESENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MOUREU, MEUNIER, LANDRIEU, C. POULENC, FROSSARD, GRILLET, DUCHEMIN, DELÉPINE, *rapporteur*,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Le budget de l'exercice écoulé fait apparaître un chiffre considérable, 435.749 fr. 85, surpassant ainsi celui de l'exercice 1924 de près de 77.000 francs. Heureusement, on y verra figurer des recettes importantes qui nous ont permis de liquider le déficit dont nous nous étions si alarmés les deux années précédentes; nous avions dû renoncer à la réserve annuelle destinée à l'impression des tables décennales de 1917-1926, sans même être certains à cette époque que les 66.339 fr. 10 prévus pour les tables antérieures 1907-1916 seraient suffisants. Tout ceci va rentrer dans un ordre plus normal, mais ne nous dispense pas de renouveler notre appel aux souscripteurs des tables 1907-1916; ces tables sont aujourd'hui parues entièrement; les souscripteurs sont priés de bien vouloir adresser la somme qu'ils s'étaient engagés à payer.

Nous avons eu la satisfaction de recevoir des milieux officiels des subventions importantes, atteignant 149.000 francs; nous les sollicitons et les acceptons sans arrière-pensée, absolument certains que notre *Bulletin* les mérite; par sa belle tenue, il sert à l'intérieur les intérêts matériels et intellectuels immédiats du pays et à l'extérieur il maintient notre prestige.

L'examen détaillé des différents articles de nos recettes et de nos dépenses va d'ailleurs nous permettre de faire ressortir les singularités des comptes de l'exercice 1925.

Recettes. — Elles forment un total de 435.749 fr. 85 qu'on peut subdiviser de la façon suivante :

1° Droits d'entrée et cotisations : 118.397 fr. 44 en avance de 23.712 fr. 44 sur 1924. Cette augmentation provient du nombre croissant de nos membres et aussi, du fait que certains membres étrangers de pays à change défavorable, se rendant compte de nos efforts, ont bien voulu se rapprocher de la cotisation normale;

2° Compte dit du *Bulletin* (Masson) : 86.726 fr. 90 au lieu de

61.515 fr. 51 en 1924, soit 25.211 fr. 39 de plus. Cette plus-value considérable est due à des augmentations sur trois matières : 2.985 fr. proviennent des annonces ; 6.173 fr. 60, des abonnements et, enfin, 16.052 fr. 79 des ventes d'années, numéros divers et tables. Cette dernière augmentation est exceptionnelle, mais nous pouvons espérer que les deux premières se maintiendront;

3° Intérêts et revenus disponibles : 24.372 fr. 34, en avance de 4.146 fr. 92 sur l'année dernière;

4° Revenus des dons et legs à affectation spéciale : 8.357 fr. 60;

5° Subventions de la Confédération, de la Caisse des recherches scientifiques et du Ministère des affaires étrangères : 149.000 francs, soit 20.000 francs de plus que l'année dernière;

6° Recettes extraordinaires. En 1925, elles forment un total exceptionnellement élevé de 48.895 fr. 57. Les rachats de cotisations et les bénéfices résultant du remploi de titres sortis aux tirages y comptent pour 4.574 fr. 07. Le reste provient de générosités que la Société est heureuse de proclamer. L'Union des matières colorantes, mise au courant l'an dernier de nos craintes budgétaires, nous a fait un versement magnifique de 25.000 francs; la direction administrative de l'Exposition du Val de Grâce nous a fait largement profiter des reliquats de ses opérations en nous octroyant 5.000 fr. ; la Chambre syndicale des fabricants de produits pharmaceutiques nous a versé 1 000 francs; M. Moureu, dont l'aide nous fut si précieuse à tant d'égards, a ajouté aux bienfaits dont la Société lui est redevable un don de mille francs. Enfin, nous avons recueilli 12.321 fr. 50, du fait de la transmission par M. Haller d'un ensemble de valeurs dont les revenus seront consacrés à nos Conférences. Nous remercions du plus profond du cœur tous ces généreux donateurs.

Dépenses. — Nos dépenses peuvent se répartir en trois chapitres principaux :

1° L'administration de la Société a coûté 21.269 fr. 85, soit un peu moins que l'an dernier; les diminutions proviennent de ce que certaines dépenses faites en 1924 ne se sont pas renouvelées : telles que remboursement de jetons, propagande à l'étranger, achat d'années diverses, cinquantenaire de la stéréochimie, etc. ; les autres éléments de dépense ont été plutôt augmentés;

2° Le compte *Bulletin* est de 304 693 fr. 80 contre 303.189 fr. 56, soit 1.503 fr. 24 seulement de plus que l'an dernier. Cette constatation mérite quelques commentaires : effrayés l'an dernier de notre déficit nous avions donné à nos collaborateurs la consigne d'être brefs, dans la mesure compatible avec la clarté des extraits; cette consigne a été suivie avec ponctualité. Le rétablissement momentané de notre situation permettra, nous l'espérons, de perfectionner la forme de nos extraits. Enfin, les ressources transmises par M. Haller nous donneront un peu d'aisance pour l'impression de nos Conférences;

3° Soldes des pertes antérieures 58.190 fr. 65; réserves pour les tables décennales, 25.000 francs; et pour l'aménagement de la bibliothèque 16.000. L'an dernier nous avions renoncé à la pre-

mière réserve ; nous comblons cette lacune cette année. De plus, nous pourrons procéder, avec la seconde, à l'aménagement de quelques rayons dans notre bibliothèque, à la reliure trop retardée de nos périodiques et même à l'achat de numéros qui manquent dans des années antérieures.

Dans ces conditions, il nous reste un excédent disponible de 637 fr. 80.

Réserves. — Dans ce compte, nous avons procédé à une grosse liquidation : les dépenses effectuées pour les tables décennales 1907-1916 ont été soldées : le débours total ne s'est pas beaucoup éloigné de la somme de 100.000 francs annoncée l'an dernier, puisqu'il a atteint 74.061 fr. + 22 320 fr. 50 = 96.381 fr. 50. Notre réserve de 25.000 francs prise sur l'exercice 1925 pour les tables futures qui coûteront plus cher encore, est donc justifiée; cela porte à 59.678 fr. 10 la somme mise de côté jusqu'ici.

Les réserves pour les prix ne méritent aucune mention spéciale.

Notre avoir à capitaliser se réduit actuellement à 6.332 fr. 75 provenant des rachats de cotisations et de la partie à remployer de la fondation Friedel.

Dans ces conditions notre réserve sans affectation particulière ne comprend que les ressources de la fondation Friedel à distribuer et le petit excédent de 637 fr. 80, au total 20.652 fr. 22.

Budget prévisionnel. — Nous avons prévu 359.000 de recettes au lieu de 280.000 francs, en faisant état des recettes correspondantes de 1925, avec l'espoir qu'elles ne faibliront point. Pour la première fois, nous y avons incorporé les ventes d'années, numéros divers et tables, pour une somme de 5.000 francs.

Le côté dépenses a été prévu également d'après les enseignements de l'année précédente. Il reste disponible une somme voisine de 300.000 francs pour la publication du *Bulletin* et de ses tables annuelles. Cette dépense a été de plus de 300.000 francs les deux années précédentes. Nous avons été dégagés de gros soucis cette année par des versements importants à notre caisse; notre situation deviendrait précaire si l'année présente n'était pas aussi favorisée sous ce rapport.

Nous vous prions de bien vouloir ratifier les comptes précédents et d'adresser à notre trésorier, M. Detœuf, vos remerciements les plus chaleureux pour le concours si dévoué et si désintéressé qu'il apporte dans la gestion de nos finances.

Le rapporteur : M. Delépine.

COMPTES DE L'EXERCICE 1925

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations 1925 et droits d'entrée		118 397 44
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts divers	32 074 44	
Intérêts sur compte courant	655 50	
		32 729 94

Compte du Bulletin :

Annonces	6 220 »	
Abonnements	58 237 »	
Ventes d'années et numéros divers et tables	22 269 90	
Subvention pour extraits supplémentaires	125 000 »	
Subvention Caisse Recherches scientifiques	18 000 »	
Subvention Ministère Affaires étrangères	6 000 »	
		235 726 90

Recettes extraordinaires.

Union Matières colorantes	25 000 »	
Exposition du Val-de-Grâce	5 000 »	
M. Haller	12 321 50	
M. Moureu	1 000 »	
Chambre synd. Fab. Prod. pharm	1 000 »	
Rachat de cotisations	1 440 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	3 134 07	
		48 895 57
		435 749 85

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	3 000 »	
Appointements de l'Agent	5 000 »	
— du Bibliothécaire	2 000 »	
Loyer	3 000 »	
Contributions et assurances	367 95	
Service de la salle	361 »	
Conférences	1 260 »	
Réunion annuelle	600 »	
Gratifications diverses	810 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	2 592 20	
Impressions diverses, circulaires, papeterie	707 »	
Cotisation Fédération nationale de Chimie	312 50	
Droits de garde des titres	410 25	
Frais divers	846 95	fr. c.
		21 269 85
Réserves pour prix Adrian	2 000 »	
— — Schutzenberger	166 70	
— — Leblanc	250 »	
— — Fonds Friedel :		
à distribuer	5 490 90	
à remployer	610 10	
— provenant rachat des cotisations	1 440 »	
		9 957 70
A reporter		31 227 55

			fr. c.
Report			31 227 55
Compte du Bulletin ·			
Impression du *Bulletin* (facture Dupont) ..		184 454 40	
(Dont 79 690 fr. 20 pour documentation et 29 614 fr. 60 pour table annuelle.)			
Factures papeteries de Clairefontaine		36 377 60	
(Dont 16 952 fr. 30 pour documentation et 6 737 fr. 90 pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	14 121 85		
— Masson	7 553 90		
		21 675 75	
Abonnnements aux périodiques...........		8 096 80	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef........	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Bulletin (documentation).	29 221 05		
Table annuelle	8 868 25		
		54 089 30	
Annuité pour table décennale		25 000 »	
Réserve pour amélioration et complément de la bibliothèque......................		16 000 »	
Restes sur exercices 1923 et 1924..........		58 190 65	
			403 884 50
			435 112 05
Excédent de recettes en 1925............			637 80
			435 749 85

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1924.	1925.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1925.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1925
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1907-1916	66 339 10	» »	» »	» »
Tables décennales 1917-1926	42 100 »	25 000 »	(1) 74 061 »	59 678 10
Réserve pour la bibliothèque	» »	16 000 »	» »	16 000 »
Prix Schutzenberger	333 30	166 70	» »	500 »
— Nicolas Leblanc	250 »	250 »	» »	500 »
— Adrian	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Fondation Friedel :				
à distribuer	14 523 52	5 490 90	» »	20 014 42
à remployer	659 80	610 10	» »	1 269 90
Rachat des cotisations	3 622 85	1 440 »	» »	5 062 85
Prix Ancel	396 »	450 »	» »	846 »
	130 024 57	51 407 70	76 061 »	105 371 27

(1) Dépenses effectuées en 1925 pour la *Table décennale 1907-1916* comme suit :

	fr. c.
Facture Dupont (Impression)	63 428 50
Papier	6 164 50
Honoraires M. March	4 468 »
	74 061 »

En caisse au 31 décembre 1925.

	fr. c.
Montant des réserves ci-dessus	105 371 27
Excédent de recettes de 1925	637 80
	106 009 07

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1926

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	120 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	30 000	»
Abonnements Masson	58 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	140 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	5 000	»
Total des recettes	359 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	5 000	»
Gratifications diverses	1 200	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	3 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	9 000	»
Droits de garde	400	»
Reliure	5 000	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	350	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	68 026	65

Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	290 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 FÉVRIER 1926.

Présidence de M. G. André, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. G. Lunde, Jan-Jacob Rutgers, Paul Groh, Juan Raùl Hostein, Jean Miliotis, Roger Barré, Nicolas Maxim, Ahmed Larib, Charles Prévost, Albert Kirmann, René Wurmser, René Audubert, R. Lyclén, Pierre Bezançon, Henri Coulong, Marcel Fric, Jean Lerancq, Henri Blanchon, Georges Mingassou, Gabriel Simonin, John Reader Hosking, Antonin Honnelaitre, Carlos M. Albizatti. René Bousset, Pierre Peignier, Pierre Anziani, Jean Manta, Ferdinand-Louis Heinz; Mlles Y. de Schuttenbach, Thérèse François; l'Institut du Pin.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Florent Schmitt, ingénieur-chimiste conseil, licencié ès sciences, 39, rue Joseph-Gaillard à Vincennes (Seine), présenté par MM. A. Luttringer et E. Fourneau.

M. Michael Casey, chimiste au laboratoire d'État, 34, Ionce Cresent, à Dublin, présenté par MM. Gallagher et Moureu.

M. José Canto e Castro, ingénieur-chimiste à la Société « des matériaux synthétiques », 81, rue Vercingétorix, Paris 15e, présenté par MM. Ch. Lepierre et A. Lepape.

M. J. Nivelles, ingénieur-chimiste, Cottage l'Olivet, avenue Galliéni, à Cannes, présenté par MM. Darzens et Manouvriez.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Précis d'analyse chimique quantitative, de E. Barral (*Editeur :* J.-B. Baillière et fils).

Le problème de chimie, de Jean Duval (*Editeur :* A. Blanchard).

Les nouveaux axiomes de l'électronique, de R. Ferrier (*Editeur :* A. Blanchard).

Contribution à l'étude physico-chimique de la série du cyclohexanol, thèse de doctorat de Mlle G. Cauquil.

L'électron en chimie, de sir J. J. Thomson (*Editeur* : A. Blanchard).

Deux plis cachetés ont été déposés : l'un (n° 422) par M. Quelet, à la date du 15 février 1926; l'autre (n° 423), par M. André Chrétien, à la date du 23 février 1926.

Le Secrétaire général de l'*Associazione italiana di chimica generale ed applicata* nous prie de communiquer ce qui suit :

IIe CONGRÈS NATIONAL DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PALERME, Mai 1926.

Pendant le printemps de l'année en cours, et précisément du 23 mai au 2 juin, l'Association italienne de la Chimie Pure et Appliquée (Rome) tiendra. à Palerme, le IIe Congrès National de la Chimie pure et appliquée.

On célébrera aussi le centième anniversaire de la naissance de Stanislao Cannizzaro.

L'Italie a déjà reçu d'importantes adhésions qui assurent le plus grand succès aux deux manifestations.

Pour informations, prière de s'adresser à : *Associazione Italiana di chimica generale ed applicata, Roma 1, Via IV*. Novembre 154.

Sur les homobenzhydrylamines.

M. SOMMELET a déjà, au cours de communications antérieures, appelé l'attention sur quelques propriétés des amines tertiaires qui dérivent de la benzhydrylamine $(C^6H^5)^2CH\text{-}NH^2$. De nouvelles observations l'ont conduit à préparer les amines diméthylées à l'azote de formule :

$$\begin{matrix} CH^3.C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}N\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

qui dérivent des trois homobenzhydrylamines isomères.

Ces dernières bases primaires se forment avec d'excellents rendements quand on réduit par l'alcool bouillant et le sodium, les oximes des trois phénylcrésylcétones; leur méthylation devait conduire aux amines tertiaires cherchées.

La méthode de méthylation utilisée consistait à chauffer les bases primaires avec un mélange d'aldéhyde et d'acide formiques. Dans ces conditions. l'aldéhyde donne naissance à des produits de condensation où figurent des restes $N{=}CH^2$ ou $N\text{-}CH^2OH$, qui, sous l'influence réductrice de l'acide formique, se transforment en groupements $N\text{-}CH^3$.

Comme il sera montré plus tard, ce procédé transforme, en général avec de bons rendements, les amines de la série grasse. Dans le cas des homobenzhydrylamines. les résultats sont moins bons. Le dérivé ortho fournit environ 60 0/0 d'amine diméthylée, le dérivé méta 55 0/0 et le dérivé para ne se méthyle qu'avec difficulté. Dans les trois cas, on retrouve, parmi les produits de réaction, la phénylcrésylcétone $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^5$ qui a servi de point de départ.

La méthylation de la benzhydrylamine conduit à faire des constatations du même genre : elle fournit 63 0/0 de N-diméthylbenzhydrylamine et 25 0/0 de benzophénone.

Quelle pouvait être l'origine des produits cétoniques formés ?

La méthylation semble devoir s'effectuer de façon progressive, ex.: à un moment donné, on doit avoir en mélange l'amine primaire, l'amine monométhylée et l'amine diméthylée. Or, la dernière, chauffée avec le mélange méthylant, ne s'altère que pour une proportion inférieure à 10 0/0; la deuxième, dans les mêmes conditions, se transforme en N-diméthylbenzhydrylamine avec un rendement de 92 0/0 du rendement théorique. Il s'ensuit que c'est l'amine primaire qui doit engendrer la cétone.

Cette amine, en effet, en présence de H.CHO, doit se transformer en dérivé méthylénique $(C^6H^5)^2CH\text{-}N{=}CH^2$.

Celui-ci, pour donner l'amine monométhylée intermédiaire, a besoin d'hydrogène; une partie lui vient de l'acide formique qui perd en même temps CO^2, l'autre de la benzhydrylamine qui se transforme en imine de la benzophénone, puis benzophénone.

Ces recherches sont poursuivies.

Pour la suppression de la règle des phases.

M. C. Raveau expose ce qui suit :

La détermination directe de la variance devient extrêmement simple dès qu'on pose nettement le *problème expérimental :* Un premier système ayant été édifié, combien de modifications distinctes peut-on imprimer aux *phases* (au sens de Gibbs : *p.t*, composition chimique) de ses différentes parties, en exerçant des actions extérieures ou thermodynamiques (chaleur, travail) et des actions intérieures ou chimiques (variations de quantité des corps *mis en œuvre)*?

Tout d'abord, lorsque les formules chimiques des différentes parties ne sont pas indépendantes [quand il existe entre ces formules k (1 ou 2) relations représentatives de modifications réversibles dont le système peut être le siège], il faut distinguer une variance extérieure $2\text{-}k$ et une variance chimique $c-(\varphi-k)$. Si $k=1$, on a des tensions fixes, sans qu'il y ait univariance, contrairement à ce qu'affirme la règle.

Quand on cherche à calculer directement la variance chimique, on reconnaît que sa valeur est généralement évidente dès qu'on se rappelle que, *par hypothèse*, l'équilibre des systèmes sur lesquels on raisonne est bien déterminé. Il apparaît alors clairement que la thermodynamique n'a rien à voir dans la question. Les cas un peu moins simples se ramènent aisément aux autres, contrairement à ce que fait la règle, qui ne tient pas compte de l'absence possible de certains composants dans les différentes parties du système et dans l'emploi de laquelle on n'a jamais songé à faire un choix judicieux des composants.

Dans le cas où il y a décomposition des corps mis en œuvre, l'emploi de la règle des phases généralise indûment le problème et ne peut rien apprendre touchant la variance. Un raisonnement incorrect a conduit, au contraire, à affirmer, en dépit de l'expé-

rience, que l'apparition d'une nouvelle partie dans un système abaisse toujours de 1 la valeur de la variance.

Une discussion suit à laquelle prennent part MM. Dubrisay, Jolibois et Raveau.

Sans vouloir répondre en détail aux arguments développés dans la communication précédente, M. René Dubrisay signale que l'application correcte de la règle des phases conduit, dans les exemples cités par M. Raveau, à des conclusions exactes et conformes aux résultats expérimentaux. Il développe en particulier ce point de vue pour le cas de l'équilibre entre une solution saline, la glace et la vapeur d'eau.

M. Raveau maintient que la règle des phases est radicalement insuffisante dans les cas, tels que celui spécifié par M. Dubrisay, où il faut distinguer une variance extérieure et une variance chimique. Quant à la possibitité de retrouver, par la règle des phases, la valeur voulue de la variance, elle ne diminue en rien la supériorité des raisonnements simples et directes proposés aujourd'hui.

Une donnée cinétique sur la constitution des organomagnésiens.

MM. André Job et Marcel Dubien rappellent l'étude qu'ils ont faite de la réaction des magnésiens sur les alcoylhalogènes :

$$C^2H^5MgBr + C^2H^5Br \rightarrow C^2H^4 + C^2H^5 + MgBr^2.$$

Cette réaction, qui a été signalée pour la première fois sur les iodures par M. Jolibois, peut être disciplinée. Il suffit d'opérer avec un magnésien pur, du bromure d'éthyle pur et une trace dosée d'un catalyseur (chlorure de cuivre ou de fer).

Dans ces conditions, on peut étudier la cinétique de la réaction. Supposons qu'on opère avec un grand excès de magnésien à température fixée (ébullition de l'éther). La mesure chronométrique du dégagement gazeux (proportionnel au bromure d'éthyle qui réagit) permet de conclure au nombre de molécules mises en jeu. Si la molécule du magnésien est simplement C^2H^5MgBr, elle exige une seule molécule de C^2H^5Br, et comme le magnésien est en excès la réaction se révèlera monomoléculaire. Si, au contraire, elle est doublée comme dans $(C^2H^5)^2MgBr^2Mg$ elle exigera deux molécules C^2H^5MgBr et la réaction sera du second ordre. Les résultats expérimentaux ne laissent aucun doute, la réaction est bien du premier ordre; il faut conclure qu'elle met en jeu des molécules simples C^2H^5MgBr.

Un échange de vues a lieu entre MM. Job et Jolibois.

SÉANCE DU VENDREDI 12 MARS 1925.

Présidence de M. G. Urbain, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Florent Schmitt, Michel Casey, José Canto y Castro, J. Nivelles.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Nicolas Wlodawetz, ingénieur-métallurgiste au Comité géologique, Bolschaia Zelenina n° 7/20, app. 24, à Leningrad (U. R. S. S), présenté par MM. de Kolossovsky et Fourneau.

M. Pastak, laboratoire de Chimie organique du Collège de France, présenté par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

La société a reçu pour la bibliothèque :

Le budget du personnel des recherches scientifiques en France, de A. Ranc, préface de G. Urbain. *(Editeur :* Chimie et Industrie).

Les soies artificielles, de A. Chaplet *(Editeur :* Gauthier-Villars et Cie).

Une réaction secondaire dans l'accumulateur au plomb.

Ayant en vue la construction d'un accumulateur à liquide immobilisé fonctionnant comme une « pile sèche régénérable », M. Féry voulant s'appuyer pour cette étude sur des bases théoriques certaines, a été amené à faire l'analyse chimique des composés qui prennent naissance peudant la charge et la décharge de l'accumulateur au plomb.

De cette étude parue au *Bulletin de la Société chimique de France* (t. **25**, p. 223; 1919), il résulte que la réaction réversible de l'élément Planté doit être représentée par la réaction :

$$Pb^2 + SO^4H^2 + Pb^2O^5 \rightleftarrows Pb^2SO^4 + H^2O + 2PbO^2$$

et que la théorie dite de la double sulfatation est à rejeter.

Voulant soumettre au contrôle de la pesée des plaques les deux théories en présence, M. Ch. Chéneveau a entrepris récemment une série de mesures sur un élément à plaques industrielles.

De ce travail très soigné, il résulte :

1° Que la théorie de la double sulfatation est en complet désaccord avec les résultats expérimentaux;

2° Que la théorie de M. Féry est faussée par une réaction secondaire due à la présence du sulfate de plomb dissous dans le liquide électrolytique.

Cette réaction secondaire fournit de 6 à 7 0/0 des amp.-heures de la décharge.

3° Qu'après corrections dues à cette réaction secondaire, et aussi à une action locale parasite signalée par M. Féry, dans son travail de 1919, la nouvelle théorie explique tous les faits observés dans leurs moindres détails, et se trouve vérifiée quantitativement par les mesures de pesée des plaques.

Enfin, cette théorie a conduit à la réalisation de l'élément que se proposait de construire M. Féry.

Ce nouvel accumulateur s'est montré complètement insulfatable dans des essais qui ont duré 3 ans, et son application à la T. S. F., semble particulièrement indiquée.

Déplacement réciproque des corps adsorbés par les précipités.

M. André Charriou a étudié l'action de diverses solutions sur quelques corps adsorbés, il a observé la possibilité du déplacement sur le précipité, d'un corps adsorbé par un lavage avec une solution d'un autre corps, suivant les règles énoncées ci-après :

1° Un corps adsorbé par un précipité peut être déplacé sur ce précipité par un corps de même fonction, mais possédant une valence plus élevée.

2° Un corps adsorbé ne peut pas être déplacé par un corps possédant une valence moins élevée.

3° Dans le cas de deux corps possédant la même valence, le corps adsorbé sera déplacé par l'autre corps, si ce dernier est en solution très concentrée.

Dans les analyses chimiques où l'on obtient un précipité ayant entraîné par adsorption un corps soluble, il sera possible ainsi de déplacer ce dernier par une autre substance Si l'on a pu choisir un corps facilement éliminable, par exemple, par calcination, le précipité sera après ce traitement parfaitement purifié.

Cette méthode permet donc dans de nombreux cas de se débarrasser entièrement des corps adsorbés.

Il sera ainsi possible d'éliminer complètement et rapidement les impuretés entraînées par adsorption dans de nombreuses analyses chimiques.

Détermination en valeur absolue de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque.

M. Landrieu rappelle la méthode des deux calorimètres qu'il a employée pour déterminer la capacité calorifique de la bombe calorimétrique et de ses annexes.

Cette capacité étant connue, la chaleur de combustion de l'acide benzoïque Standard (préparé par le Bureau de Whashington) a été déterminée.

La chaleur de combustion de un gramme d'acide benzoïque Standard brûlé entre 17 et 20° a été trouvée égale à 6332 calories 20° : chiffre voisin de celui trouvé par Dickinson en 1914 : 6329 calories 20°.

Les conditions de la précision de ces déterminations ont été discutées.

Ce travail fera l'objet d'un prochain mémoire au *Bulletin*.

Nouvelle méthode de synthèse de la phénylrosinduline.

M. Wahl, au nom de M. R. Lantz et au sien communique ce qui suit :

Ce colorant dont les dérivés sulfoniques constituent les azocarmins fut obtenu pour la première fois dans l'action de l'aniline et de son chlorhydrate sur l'anilinonaphtoquinoneanilide (phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4) ou sur les composés pouvant lui donner naissance (1), Son étude scientifique fut entreprise par Fischer et Hepp (2). Ayant isolé dans la réaction qui fournit les indulines, l'azophénine générateur de ces colorants, ils appliquèrent le même processus aux dérivés de la naphtaline et observèrent la formation d'anilinonaphtaquinoneanilide. Par analogie ils considérèrent ce composé comme générateur de la phénylrosinduline suivant le schéma :

O ; N—C^6H^5 ; NH—C^6H^5 $\xrightarrow{NH^2\text{-}C^6H^5}$ N ; N—C^6H^5 ; N—C^6H^5

Cette constitution fut confirmée par les travaux de Kehrmann et ses élèves.

Plus tard, il fut établi que la phénylrosinduline se forme dans un grand nombre de réactions complexes comme les fusions d'azoïques dérivés de la naphtylamine et du naphtol, et que sa formation dans ces conditions est même plus facile qu'au départ d'anilinonaphtoquinoneanilide.

Ce fait s'explique quand on connaît la faible réactivité de la fonction cétonique dans cette molécule et les molécules semblables. Ainsi l'oxynaphtoquinone et son dérivé phényliminé-4. réagissent aisément avec l'aniline, mais ce n'est pas l'oxygène cétonique qui est substitué ; c'est la fonction OH immédiatement voisine.

Or, les auteurs ont décrit un isomère de l'anilinonaphtoquinoneanilide (3), dans lequel se trouve précisément une fonction OH voisine de la liaison quinonique.

Ils ont pensé que ce composé devait réagir très aisément avec l'aniline et qu'il y avait là une possibilité d'arriver à la phénylrosinduline par une réaction régulière et simple. L'expérience a montré qu'il en est bien ainsi. Il suffit de chauffer l'oxy-2-diphénwritten-iminonaphtoquinone-1.4 avec l'aniline à 160-180° en présence d'acide benzoïque, d'acide acétique ou de chlorure de zinc pour obtenir très facilement la phénylrosinduline.

(1) *Badische Anilin u. Sodafabrik*. Brevet allemand 45370, 1888.
(2) Fischer et Hepp, *Ann. chem*, 1889, t. 256, p. 233.
(3) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 895.

La réaction globale est représentée par :

N-C^6H^5 — OH — N-C^6H^5 $\xrightarrow{NH^2-C^6H^5}$ N — N-C^6H^5 — N-C^6H^5

Après avoir chassé l'aniline, la masse est dissoute dans l'alcool chlorhydrique et la base précipitée par un alcali. Une recristallisation la fournit à l'état pur. (*Analyses.* — Trouvé : C 0/0, 84,5 ; H 0/0, 5,3 ; N 0/0, 10,6. — Calculé : C 0/0, 84,6 ; H, 4,8 ; N, 10,6) (1).

Dans cette réaction, il se forme de l'hydrogène qui exerce une action préjudiciable au rendement. On évite cette perturbation en faisant passer dans la masse un courant d'air assez rapide.

Étude de la pollucite.

M. Alfred Kastler a étudié un échantillon de pollucite d'Amérique que M. Urbain lui a remise. Dana la représente par la formule des minéralogistes $H^2Cs^2Al^2(SiO^3)^5$; H^2 désignant l'ensemble d'hydrogène et d'alcalins en dehors du cœsium. M. Kastler a montré que la pollucite est dépourvue de radioactivité avec un appareil sensible à une activité de 1/25000 de celle de l'oxyde noir d'urane. L'examen du spectre de flamme et du spectre d'arc permet de dire que la pollucite est un minerai très riche en cœsium, ne contenant que des traces spectographiques de potassium et de rubidium.

Elle contient un peu de sodium facile à éliminer.

Enfin l'analyse quantitative est d'accord avec la formule théorique donnée par Dana. Le minerai contient de petites quantités de fer et des traces de calcium.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 4 FÉVRIER 1926.

Présidence de M. O. Liévin.

Élection du bureau pour 1926.

Président : MM. E. Doumer.
Vice-présidents : Jouniaux et Raquet.
Secrétaire : Lemoigne.

(1) Cette réaction est protégée par le brevet français n° 558157 du 31 oct. 1922.

Influence du soufre dans les cultures artificielles.

M. Lévis relate les expériences qu'il a entreprises sous l'influence du soufre dans les cultures artificielles.

Après avoir étudié les conditions favorables à une bonne germination et les moyens d'assurer la stérilisation, il décrit un ingénieux dispositif qu'il a imaginé pour réaliser ses cultures. Comparant les différents milieux liquides et solides, il a choisi le liquide nutritif de Knop.

Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1°) Le soufre est nécessaire aux plantes.

2°) La dose absorbable de cet élément peut croître beaucoup, mais elle finit par devenir nuisible.

3°) Le soufre doit être fourni à l'état de sulfate.

Les autres sources de soufre, soit *minéral* (sulfites, hyposulfites, tétrathionates, sulfocyanates) soit *organique* (cystéine, sulfourée, thiosinamine, trional...) ne conviennent pas.

Pour mener à bonne fin l'étude du problème du soufre en physiologie végétale, il serait utile d'établir un procédé pratique qui permette de doser dans un végétal le soufre minéral seul.

N.-B. — Pour le détail des expériences, voir la thèse de M. Lévis (Faculté de Pharmacie de Lille).

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1926.

Présidence de M. Sisley, *président.*

M. A. Seyewetz expose les nouvelles applications qu'il a faites avec MM. A. et L. Lumière à la teinture des images argentiques sur papier, dans le but d'obtenir avec les premières une gamme de teintes très variée, sans laisser de résidu coloré dans les parties de l'image ne renfermant pas d'argent coloré.

Les auteurs s'étaient borné jusqu'ici à ne réaliser ces conditions que pour la teinture des plaques diapositives et des films sans pouvoir les appliquer aux papiers photographiques à cause de la grande affinité des colorants pour les substances servant à l'encollage de la pâte à papier et pour la fibre constituant le support.

Cet inconvénient se traduisait par une coloration inacceptable des blancs. En outre le dos des épreuves restait toujours fortement teinté.

Les auteurs sont arrivés à supprimer cet inconvénient d'une part en choisissant trois colorants basiques bleu, jaune et rouge convenables, le bleu méthylène, la rhodamine S et la thioflavine T, d'autre part en effectuant la teinture en soustrayant le dos du papier à l'action de la matière colorante et en terminant la décoloration des

blancs dans certains cas par une solution diluée de permanganate acide.

Le mordançage des épreuves sur papier a lieu avec le même bain qu'avaient utilisé les auteurs pour les plaques diapositives. Ce bain renferme du sulfate de cuivre, du sulfocyanure d'ammonium, du citrate de potasse et de l'acide acétique, et constitue une solution de sulfocyanure cuivrique dans le citrate de potasse et l'acide acétique.

La durée du mordançage varie de quelques minutes à 1/4 d'heure suivant la nature du papier et le degré de coloration à obtenir.

Après mordançage les épreuves sont lavées environ 1/2 heure à l'eau courante avant d'être soumises à la teinture. Les colorants sont utilisés en solution à 1 0/0 additionnée de 1 0/0 d'acide acétique. On les mélange en proportions variables suivant les tons qu'on désire obtenir.

La teinture ne s'effectue pas par immersion du papier dans les solutions colorées car le dos de l'image se teindrait sans qu'il soit possible de la décolorer. On étend la teinture au moyen d'un pinceau plat en employant un excès notable de solution colorée qu'on étale dans les deux sens sans aucune précaution spéciale et sans crainte de faire des taches. L'absorption du colorant est complète après 2 minutes environ. On lave ensuite l'épreuve à l'eau courante jusqu'à ce que la faible coloration des blancs reste à peu près constante. Cette coloration résiduelle disparaît par séchage.

Indépendamment des trois couleurs élémentaires indiquées plus haut, les auteurs signalent deux colorants basiques, le vert malachite et le violet de méthyle qui se fixent avec une grande énergie sur le mordant au sulfocyanure de cuivre et d'argent.

M. Seyewetz indique, en outre, l'application qu'il a pu réaliser, avec MM. A. et L. Lumière, de la teinture de l'image argentique mordancée au renforcement des phototypes, certains colorants se fixant sur ceux-ci avec une très grande intensité.

Les auteurs ont adopté un mélange de bleu méthylène, de rhodamine S et de phosphine M, employés en solution acétique et en proportions telles que le mélange teigne l'argent mordancé en un ton comparable à celui de l'argent réduit. Une faible variation dans les proportions adoptées donne facilement à l'image une teinte dominante.

Les types de colorants commerciaux n'étant pas rigoureusement comparables entre eux, il est nécessaire de déterminer par tâtonnement les quantités respectives à mélanger pour obtenir une teinte neutre. Le phototype sec ou mouillé est mordancé pendant 3 à 4 minutes et après lavage pendant 10 minutes est mis dans le bain de teinture. L'intensification est très régulière, progressive et atteint son maximum après 15 minutes environ. Après teinture le phototype est lavé pendant quelques minutes à l'eau courante puis séché. L'intensification est très régulière, progressive, l'image reste transparente sans granulation.

Les clichés ainsi traités présentent une intensification supérieure à celle qu'on obtient avec les autres renforçateurs. L'image renforcée peut être affaiblie et même ramenée complètement à son inten-

sité initiale en la traitant par uue solution diluée de MnO^4K acide.

Sa couleur initiale peut être modifiée par divers réactifs, notamment par l'ammoniaque qui la fait virer an bleu de Prusse sans modifier son intensité, ce qui permet d'obtenir au tirage du positif des résultats différents de ceux que donne le négatif avant virage.

Étude spectrographique des trihalogénures de potassium.

M. P. Job a appliqué la méthode spectrographique précédemment décrite, à l'étude des mélanges : I^2 et IK, I^2 et BrK, I^2 et ClK, Br^2 et BrK, Br^2 et ClK, en solution aqueuse. Cette étude met en évidence la formation de sels trihalogénés, l'affinité de la molécule d'halogène pour le sel de potassium étant à 16° de 3880 calories environ pour I^3K, 2030 cal. pour Br^3K, 1670 cal. pour I^2BrK, 990 cal. pour Br^2ClK, et 695 cal. pour I^2ClK.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 56. — Sur la cryoscopie dans le sulfate de soude hydraté; par E. PIERRET.

(4.2.1926.)

Pour déterminer le poids moléculaire d'une substance, de nombreux auteurs ont eu l'idée d'employer comme solvant cryoscopique les sels hydratés fondus, possédant un point de transformation ou de fusion bien défini.

Ainsi, Livingston (1), Morgan, Benson, Owen (2), se sont servis de toute une série d'hydrates :

$CaCl^2,6H^2O$	$LiNO^3,3H^2O$	$Na^2CrO^4,10H^2O$
$Zn(NO^3)^2,3H^2O$	$Mn(NO^3)^2,3H^2O$	$Ca(NO^3)^2,4H^2O$

Löwenherz (3), puis Boutaric et Leenhardt (4) ont étudié spécialement la cryoscopie dans le sulfate de soude hydraté ou sel de Glauber ($SO^4Na^2,10H^2O$).

Tous ces auteurs calculent la constante cryoscopique K, de la formule classique $\theta = K \frac{c}{M}$, d'après la moyenne arithmétique de

(1) Livingston, Morgan, Benson, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1907, t. **29**, p. 1168 et 1176; *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **55**, p. 251 et 356.

(2) Livingston, Morgan, Owen, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1907, t. **29**, p. 1439; *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **56**, p. 168.

(3) Lövenherz, *Zeit. phys. Ch.*, 1895, t. **18**, p. 71.

(4) Boutaric et Leenhardt, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 825.

deux ou trois déterminations, sans tenir compte de l'abaissement à l'origine, préconisé par Raoult.

Dans certains cas, les résultats qu'ils ont obtenus donnent des écarts tels que l'on peut douter de la valeur de la méthode.

Récemment, E. Darmois et J. Périn (1) ont appliqué le procédé de calcul de Raoult au sulfate de soude hydraté et ont pu déterminer certains poids moléculaires.

Mais jusqu'ici, la cryoscopie dans le sulfate de soude n'a été employée que pour les sels alcalins (homoioniques ou non). Il nous a paru intéressant de reprendre la question à un double point de vue :

1° Essayer de perfectionner la technique de Löwenherz;

2° Etendre la cryoscopie aux sels des autres métaux.

Nous allons exposer la technique employée, les résultats expérimentaux obtenus et voir quelle interprétation on peut leur donner.

Technique. — Dans les grandes lignes, nous avons suivi la méthode indiquée par Löwenherz, en essayant de diminuer toutes les causes d'erreur.

Le sulfate employé a été purifié par plusieurs cristallisations troublées successives, puis séché à l'air, en évitant l'efflorescence et conservé dans des flacons dont l'atmosphère était saturée de vapeur d'eau. Pour éviter les pertes de solvant pendant les mesures, nous avons employé une éprouvette cryoscopique profonde (18 cm. de longueur, 2^{cm},6 de diamètre intérieur) fermée par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous pour le passage d'un thermomètre différentiel de Roberteau au 1/100 de degré et d'un agitateur en platine, glissant à frottement doux dans un tube de verre ; cette éprouvette, entourée d'un manchon en verre, est placée dans un thermostat à ean, avec agitateur à hélice mû par un moteur électrique ; une couche d'huile de vaseline empêche l'évaporation ; la température est maintenue constante à l'aide d'un régulateur à gros réservoir contenant du toluène et du mercure ; l'appareil étant bien réglé, la variation de température au cours d'une mesure ne dépassait pas 0°,01.

Pour obtenir des résultats comparables, il est nécessaire de prendre les précautions suivantes :

1° Employer dans toutes les mesures la même quantité de sulfate de soude (45 gr. environ).

2° Placer l'éprouvette dans un bain-marie à 35-40° jusqu'à fusion complète ; laisser refroidir à l'air, en agitant, jusqu'à 1° environ au-dessus du point de fusion. Porter l'éprouvette dans le thermostat, réglé à 2° *au-dessous du point de fusion attendu* ; agiter jusqu'à 0°,1 au-dessus du point de fusion, laisser le liquide se refroidir sans agitation jusqu'à 0°,1 au-dessus du point de fusion, puis agiter régulièrement et énergiquement ; la température remonte lentement et se fixe après une demi-heure environ à un maximum que l'on note comme point de fusion. Si ce point ne peut être calculé approximativement à l'avance (cas où on détermine un poids moléculaire), on fait une première expérience qui donne le point appro-

(1) E. Darmois et J. Périn, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 762.

ché, puis une deuxième en se plaçant dans les conditions nécessaires.

3° Avant de faire une série de mesures cryoscopiques, la teneur en eau du sulfate de soude doit être rigoureusement déterminée (à l'aide d'un tube-tare placé dans un four électrique maintenu à 400°), ainsi que celle de la substance étudiée.

Calcul de K. Corrections. — Le sulfate de soude employé contient en général un peu plus d'eau que n'en comporte la teneur théorique ($10H^2O$). S'il y a 1 0/0 ou 2 0/0 d'eau en plus, il faut augmenter la valeur trouvée pour K de 1 à 2 0/0. De plus, nous avons observé que si l'on ajoute au sulfate de soude un sel fortement hydraté et qu'on calcule $\frac{\theta}{c}$ en ajoutant simplement le poids de l'eau contenue dans le sel au poids du solvant, comme l'indique Löwenherz, la courbe de $\frac{\theta}{c}$ en fonction de θ ne présente pas de partie rectiligne et ne donne pas le même abaissement à l'origine que la courbe correspondant au même sel déshydraté.

Avec $MgSO^4,7H^2O$, par exemple, contenant 50,4 0/0 d'eau, il est impossible de déterminer l'ordonnée à l'origine ; avec $MgSO^4,H^2O$ (13,04 0/0 d'eau), les points obtenus s'alignent bien et donnent une bonne ordonnée à l'origine; la constante K ainsi calculée correspond à celle trouvée avec l'urée. Nous avons essayé un autre moyen de calcul : si le sel ajouté contient de l'eau, il est évident que celle-ci s'ajoute à l'eau fournie par la fusion du sulfate de soude et que du sulfate anhydre va passer en solution pour rétablir l'équilibre entre le sulfate anhydre corps de dépôt, la solution saturée et le sel étudié; par conséquent, tout se passe comme si on avait mis un poids de solvant ($Na^2SO^4,10H^2O$) correspondant à la *quantité totale d'eau* contenue dans la solution. Si p est le poids de l'eau contenue dans un certain poids de solvant, p' le poids de l'eau contenue dans un poids déterminé du sel hydraté, le poids de solvant correspondant à $(p + p')$ H^2O sera :

$$x = \frac{322}{180}(p + p') = 1,788\,(p + p')$$

322 = poids moléculaire du sel de Glauber;

180 = poids des $10H^2O$ théoriques du sel de Glauber.

Si on applique cette méthode au sulfate de magnésium, on trouve pour $MgSO^4,7H^2O$ une courbe et une ordonnée à l'origine très voisines de celles correspondant à $MgSO^4,H^2O$.

Pour les sels faiblement hydratés, la méthode ordinaire, quoique moins précise, donne une approximation suffisante.

Résultats expérimentaux. — La constante K relative au sulfate de soude a d'abord été déterminée avec l'urée $CO(NH^2)^2 = 60$, facile à obtenir pure, cristallisant anhydre et très soluble :

Nous avons ainsi trouvé .... K = 33,7

Avec NaCl, nous avons eu............ K = 33,63

Löwenherz avait donné les valeurs suivantes :

$K = 32,2$ avec l'eau ;
$K = 32,6$ avec d'autres substances non électrolytes.

En reprenant les nombres qu'il a trouvés avec la formiamide $H\text{-}CONH^2$, et en appliquant le procédé de calcul de Raoult, on arrive à :

$$K = 33,6 \text{ à } 33,8$$

Comparons ces valeurs à celles que la théorie permet de calculer :
1° *En appliquant la loi de Van t'hoff.*

$$K = \frac{dt}{dx} = \frac{0,02\,T^2}{W} \quad \text{ou plus exactement} \quad \frac{dt}{dx} = \frac{0,01985\,T^2}{W}$$

T = température absolue de fusion.
W = chaleur latente de fusion.
dt = abaissement produit par dx mol. gr. de substance dissoute dans 100 gr. de solvant.

D'après Cohen (1) avec $W = 51,27$, on trouve $K = 36,4$.

Berthelot (2) a donné comme valeur de K, 31,7 et Pickering (3) 39,9, valeurs s'écartant sensiblement de celle de Cohen.

Boutaric et Leenhardt (4) ont repris ce calcul et trouvé :

$$W = 57,7 \text{ à } 31°,5 \quad \text{d'où} \quad K = 32,08$$

L'expérience leur avait donné......... $K = 32,05$

Les écarts trouvés entre les valeurs théoriques et expérimentales de K s'expliquent aisément par ce fait que la chaleur latente de fusion W, qui ne peut être mesurée directement, n'a pu être déterminée avec précision.

2° *D'après l'abaissement de tension de vapeur.*

Cette méthode paraît plus précise ; elle donne $K = 33,8$; l'accord avec les nombres que nous avons trouvés est satisfaisant, d'autant plus qu'elle ne convient que lorsque la solubilité du sel anhydre a subi une variation très faible, c'est-à-dire lorsque $C \to O$, condition pour laquelle nous avons justement calculé K (abaissement à l'origine).

Il semble que l'on puisse adopter la valeur moyenne $K = 33,7$.

Les résultats obtenus avec différents sels sont résumés dans les tableaux suivants où nous avons ajouté à nos propres déterminations quelques mesures extraites du mémoire de Löwenherz.

$(K)_{C=O}$ représente la constante cryoscopique calculée d'après la valeur expérimentale de l'abaissement à l'origine $\left(\frac{\theta}{c}\right)_{c=0}$, et ayant subi la correction relative à l'hydratation du solvant et du sel étudié.

(1) Cohen, *Zeit. phys. Ch.*, 1894, t. 14, p. 86.
(2) Berthelot, *Mécanique chimique*, p. 423.
(3) Pickering, *Proceedings*, 1891, t. 49. p. 10.
(4) Boutaric et Leenhardt, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 825.

1° *Sels de Na.*

Tableau I.

Sels	$\left(\frac{\theta}{c}\right)_{C=0}$	K d'après Löwenherz	$(K)_{C=0}$	Observations
NaCl	0,575	»	33,62	
Na_2CO_3	d'après Löwenherz	35,4	33,5	Nombres calculés d'après les mesures mêmes de Löwenherz en leur appliquant le procédé de calcul de Raoult.
Na_2CrO_4	d'après Löwenherz	31,4	> 31,4	
$Na_2S_2O_6$	d'après Löwenherz	33,3	valeurs stables	
Na_3PO_4	d'après Löwenherz	37,5	> 37,5	

Abaissement *simple*, comme pour les *non-électrolytes*.

2° *Sulfates alcalins et SO_4H_2* (fortement dissociés dans H_2O).

Tableau II.

Sels	Equation de la droite de Raoult $\frac{\theta}{c} = a \times \theta + b$	$b = \left(\frac{\theta}{c}\right)_{C=0}$	$(K)_{C=0}$ (corrigé)	K d'après Löwenherz
K_2SO_4	$\frac{\theta}{c} = 0{,}000\,\theta + 0{,}385$	0,335	67,3	68
Am_2SO_4	$\frac{\theta}{c} = 0{,}008\,\theta + 0{,}505$	0,505	67,46	69,4
H_2SO_4 (90 0/0)	$\frac{\theta}{c} = 0{,}0442\,\theta + 0{,}713$ (eau ajoutée au solvant)	0,713	69,87	»
	$\frac{\theta}{c} = 0{,}044\,\theta + 0{,}723$ (en tenant compte de l'eau totale)	0,723	70,85	»
Li_2SO_4	D'après Löwenherz	»	»	68,1

D'où abaissement *double* = 33,7 × 2.

3° *Sulfates des métaux divalents (Mg, Cu, Cd, Ni).*

TABLEAU III.

Sels	Équation de la droite de Raoult	$b = \left(\frac{\theta}{c}\right)_{C=0}$	$(K)_{C=0}$ (corrigé)	Observations
$MgSO^4,7H^2O$.....	$\frac{\theta}{c} = 0,0245\,\theta + 0,281$	0,281	33,72	
$MgSO^4,H^2O$......	$\frac{\theta}{c} = 0,0264\,\theta + 0,277$ ...... (correction 1,2 0/0)	0,277	33,64	
$CdSO^4,8/3H^2O$...	$\frac{\theta}{c} = 0,0107\,\theta + 0,163$	0,163	34,10	
$CuSO^4$ anhydre...	$\frac{\theta}{c} = 0,0000\,\theta + 0,210$	0,210	33,65	
$NiSO^4,6H^2O$......	$\frac{\theta}{c} = 0,0067\,\theta + 0,219$	0,219	33,98	

D'où abaissement *simple*, comme dans le tableau I.

4° *Sels hétéroioniques.*

TABLEAU IV.

Sels	Équation de la droite de Raoult	$b = \left(\frac{\theta}{c}\right)_{C=0}$	$(K)_{C=0}$ (corrigé)
$CuCl^2,2H^2O$......	$0,0007\,\theta + 0,758$........	0,758	$101,95 = 33,7 \times 3,02$
$Cu(NO^3)^2,3H^2O$...	$0,070\,\theta + 0,552$.........	0,552	$103,5 = 33,7 \times 3,07$
KCl..............	D'après Löwenherz....	"	$67 = 33,7 \times 2$
K^2CO^3............	D'après Löwenherz....	"	$102 = 33,7 \times 3$

D'où abaissement semblant proportionnel *au nombre d'ions.*

5° *Sels d'argent.*

TABLEAU V.

Sels	Équation de la droite de Raoult	$b = \left(\frac{\theta}{c}\right)_{C=0}$	$(K)_{C=0}$ (corrigé)
Ag^2SO^4........	Varie de $+ 0,058\,\theta + 0,865$.	0,864	$269,8 = 33,7 \times 8$
	à $+ 0,17\,\theta + 0,884$.........	0,884	$275,8 = 33,7 \times 8,1$
$AgCH^3\text{-}CO^2$....	$- 0,63\,\theta + 1$	1	$167 = 33,7 \times 5$

Pour ne pas compliquer les tableaux, nous n'y avons pas fait figurer ce degré d'hydratation.

Interprétation des résultats obtenus.

A) *Non électrolytes.* — Au point de fusion du sulfate de soude, on a l'équilibre :

$$Na^2SO^4, 10H^2O \rightleftarrows Na^2SO^4 \text{ anhydre} + 10H^2O$$

Lorsqu'on ajoute une substance étrangère, *la solubilité de l'hydrate est élevée*, celle du *sel anhydre abaissée* (1) ; il en résulte un abaissement du point d'intersection des deux courbes de solubilité ; point qui coïncide pratiquement avec le point de fusion ; si la substance ajoutée *n'est pas un électrolyte*, et si on se limite aux faibles abaissements (ne dépassant pas 2 à 3°), l'abaissement produit est proportionnel au nombre de molécules du corps dissout, comme dans la cryoscopie avec H^2O comme solvant.

B) *Electrolytes.* — Dans l'eau, les électrolytes donnent un abaissement anormal, dû à leur dissociation partielle.

Dans le sulfate de soude, il n'en est pas de même.

Si nous considérons les résultats obtenus, nous voyons que : les *sels de Na* et les *sulfates des métaux divalents* donnent un abaissement *simple*, comme les non-électrolytes (tableaux I et III) ; les *sulfates alcalins* et SO^4H^2 donnent un abaissement *double* (tableau II) ; les sels hétéroioniques donnent un abaissement semblant proportionnel au nombre d'ions (tableau IV).

On peut envisager une première hypothèse :

Pour les sels homoioniques : dissociation nulle ;

Pour les sels hétéroioniques : dissociation totale.

Exemple :

NaCl — non dissocié — abaissement simple ;
$CuSO^4$ — non dissocié — abaissement simple ;
$KCl = (K)^+ + (Cl)^-$ — 2 ions — abaissement double ;
$CuCl^2 = (Cu)^{++} + (Cl)^- + (Cl)^-$ — 3 ions — abaissement triple.

Il reste à expliquer les anomalies présentées par les sulfates alcalins et les sels d'argent.

Löwenherz (2) a émis l'opinion que K^2SO^4, par exemple, ne pouvant subir la dissociation :

$$K^2SO^4 = (K)^+ + (K)^+ + (SO^4)^{--}$$

par suite de la présence en solution de nombreux ions SO^4, pouvait par contre être dissocié de la façon suivante :

$$K^2SO^4 = (K)^+ + (KSO^4)^-$$

(1) GOLDSCHMIDT, *Zeit. phys. Ch.*, 1895, t. 17, p. 145 ; LÖWENHERZ, *Zeit. phys. Ch.*, 1895, t. 18, p. 78.

(2) LÖWENHERZ, *Zeit. Phys. Chem.*, 1895, t. 18, p. 77.

ces deux ions étant différents de ceux préexistant dans la solution.

Il faudrait alors admettre pour H^2SO^4 une dissociation possible en :

$$H^2SO^4 = (H)^+ + (HSO^4)^-$$

L'abaissement anormal des sels d'argent ne peut être expliqué ainsi. On peut avoir recours à une autre hypothèse, tenant compte des actions chimiques et des équilibres possibles.

I. *Sels homoioniques.*

1° *Sels de Na.* — Aucune action chimique, non dissociés, donc abaissement simple.

2° *Sulfates alcalins et H^2SO^4.* — On peut admettre que ces sulfates donnent avec Na^2SO^4 un sel double, du type $KNaSO^4$, suivant l'équilibre :

$$Na^2SO^4 + K^2SO^4 \rightleftarrows 2KNaSO^4$$

A *une molécule* de K^2SO^4 ajoutée au solvant correspondent *deux molécules* de sel double, par suite un *abaissement double*. Un sel de ce type, $NaAmSO^4$, $2H^2O$ est connu ; il a été signalé par Seguin (1), analysé par Riffault (2), décrit au point de vue cristallographique par Mitscherlich (3); son domaine de stabilité (20 à 40°) a été déterminé par Matignon et Meyer (4), puis par Dawson (5). Or, en cryoscopie, on opère entre 30° et 32°, c'est-à-dire à l'intérieur du domaine de stabilité du sel double. Il est fort probable que K^2SO^4, isomorphe de Am^2SO^4, donne aussi un sel double du même type; on ne connaît, en effet, comme sel double de Na et K que la glasérite $K^3Na(SO^4)^2$, stable vers 0° seulement. Van t'Hoff et Barschall (6) prétendent avoir obtenu des mélanges isomorphes de K^2SO^4 et Na^2SO^4, mais n'ont pu isoler le sel double.

Pour H^2SO^4, il faudrait admettre l'équilibre :

$$H^2SO^4 + Na^2SO^4 \rightleftarrows 2NaHSO^4$$

Il reste Ag^2SO^4. Nous pensions que ce sel, classé au point de vue électrolytique avec les sulfates alcalins (7) donnerait un abaissement semblable. Une mesure de f. é. m. aurait alors pu trancher entre l'hypothèse des sels doubles et celle de la dissociation en $(Ag)^+ + (AgSO^4)^-$, ou tout au moins montrer quelle quantité d'ions Ag existait en solution. L'abaissement anormal qu'il présente semble plutôt dû à une discontinuité de la courbe de solubilité de

(1) Seguin, *Ann. Chim.*, 1814, t. **91**, p. 219.
(2) Riffault, *Ann. Chim.* (2), 1822, t. **20**, p. 432.
(3) Mitscherlich, *Poggendorf Annalen*, 1843, t. **58**, p. 469.
(4) Matignon et Meyer, *Ann. Chim.* 1918, t. **9**, p. 281.
(5) Dawson, *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 675
(6) Van t'Hoff et Barschall, *Zeit. Phys. Chem.*, 1906, t. **56**, p. 212.
(7) Swante Arrhénius, *Conf. sur qq. probl. de Chimie physique et cosmique*, Gauthier-Villars, 1923, p. 37.

Ag^2SO^4 dans une solution de Na^2SO^4. En effet, M. Barre (1), qui a étudié l'influence de Na^2SO^4 à concentration variable sur la solubilité de Ag^2SO^4, a montré que :

Au-dessous de 33°, c'est-à-dire au-dessous du point de transformation, la solubilité du sulfate d'argent croît avec la température et la concentration en Na^2SO^4;

Au-dessus de 33°, la solubilité croît d'abord avec la concentration, passe par un maximum; puis décroît d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Les courbes ainsi obtenues ne présentent pas de point anguleux, mais se coupent en un même point; M. Barre pense qu'il n'y a pas formation de sel double. Il serait intéressant de vérifier l'influence de Ag^2SO^4 à *concentration variable* sur la solubilité de Na^2SO^4, aux environs du point de transformation.

3° *Sulfates des métaux divalents* (Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mg). Ces sulfates donnent avec Na^2SO^4 des sels doubles du type :

$$MSO^4, Na^2SO^4, xH^2O$$

suivant l'équilibre :

$$Na^2SO^4, 10\,H^2O + MSO^4, 7\,H^2O \rightleftarrows MNa^2(SO^4)^2, 4\,H^2O + 13\,H^2O,$$

où $x = 4$ pour les sulfates dont l'hydrate stable possède 7 molécules d'eau (Fe, Ni, Co, Zn, Mg) et $x = 2$, pour les sulfates de Cu ($5H^2O$) et Cd ($8/3H^2O$).

A une molécule de sel ajoutée au solvant correspond une molécule de sel double, d'où abaissement simple.

Les courbes de solubilité de ces sels doubles et leurs équilibres avec les constituants ont été exposés dans un travail d'ensemble par Koppel, Gumperz et Wetzel (2).

Les résultats qu'ils ont obtenus sont résumés dans le tableau suivant (Tableau VI).

La température de transformation du sulfate de soude étant 32°,46, on voit qu'on est obligé de se limiter à de faibles abaissements si on veut éviter le dépôt de sel double; seul, le sulfate de magnésium permet des abaissements notables (plus de 2°). Les expériences que nous avons faites sont venues confirmer ces résultats; chaque fois que nous avons voulu obtenir des abaissements d'environ 2°, nous avons observé que la solution prenait un aspect particulier, que le thermomètre ne remontait plus à un maximum constant et que la courbe de $\frac{\theta}{c}$ en fonction de θ présentait une inflexion très nette.

La formation de sels doubles a un inconvénient : c'est que l'abaissement obtenu n'est plus seulement dû à la présence d'une substance étrangère, mais aussi à la disparition d'une certaine quantité de solvant à l'état de sel double, d'où la nécessité de n'employer que de faibles abaissements si on veut utiliser la méthode pour la détermination des poids moléculaires.

(1) Barre, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1321.
(2) Gumperz, Koppel et Wetzel, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. 52, p. 413

TABLEAU VI.

Sel double	Température de formation	Température de tranformation	AUTEURS
$CoNa^2(SO^4)^2,4H^2O$	17°4	31°5	WETZEL, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 398.
$NiNa^2(SO^4)^2,4H^2O$	16,5	31,8	WETZEL, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 403.
$FeNa^2(SO^4)^2,4H^2O$	18,5	31,4	KOPPEL, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p, 407.
$ZnNa^2(SO^4)^2,4H^2O$	8,7	31,5	GUMPERZ, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 410.
$MgNa^2(SO^4)^2,4HO^2$	22	30	ROOZEBOOM, *Zeit. Phys. Chem.*, 1888, t. **2**, p. 510.
	20,6	»	VANT' HOFF et MEYERHOFFER, *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*, p. 63.
$CuNa^2(SO^4)^2,2H^2O$	16,7	32	MASSOL et MALDÈS, *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 287.
			KOPPEL, *Zeit. Phys. Chem.*, 1902, t. **42**, p. 10.
$CdNa^2(SO^4)^2,2H^2O$	14,8	31	GUMPERZ, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 413.

II. *Sels hétéroioniques.*

Nous avons vu que ces sels semblent donner un abaissement proportionnel au nombre d'ions. Löwenherz (1) indique déjà qu'à côté de la dissociation totale, une partie de la substance ajoutée peut subir une double décomposition; il s'est borné aux sels alcalins, les sels des métaux divalents ne lui ayant pas donné de bons résultats. Nous allons montrer qu'une double décomposition *totale* peut se produire :

1° *KCl*. — Considérons les équations :

(1) $$Na^2SO^4 + 2KCl = K^2SO^4 + 2NaCl$$

(2) $$2Na^2SO^4 + 2KCl = 2KNaSO^4 + 2NaCl$$

2 molécules de KCl auront le même effet que 4 molécules de substance étrangère, chacune de ces dernières donnant un abaissement simple, d'où *abaissement double* pour KCl, conforme à l'expérience. Il s'agit de savoir si l'équation (1) correspond à une réalité chimique. L'équilibre Na^2SO^4, KCl, K^2SO^4, NaCl, a été étudié par Meyerhoffer et Saunders (2) qui ont donné les conclusions suivantes :

Si $\theta = 4°.4$. on peut avoir l'équilibre entre $Na^2SO^4,10H^2O$, KCl, glasérite, NaCl, H^2O.

Si $\theta > 4°,4$, $Na^2SO^4,10H^2O$ et KCl *ne peuvent coexister.*

D'autre part, la glasérite ne paraît stable que de 0° à 25° (3).

A des températures plus élevées, on a :

$$K^3Na(SO^4)^2 + KCl = 2K^2SO^4 + NaCl$$

Vers le point de transformation du sulfate de soude (32°,46), on aurait donc en présence Na^2SO^4, $10H^2O$, Na^2SO^4 anhydre, K^2SO^4 (ou $KNaSO^4$), et NaCl; le résultat final serait *une double décomposition totale*, suivant (1) ou (2).

2° *$CuCl^2$*. — $CuCl^2$ donne un abaissement *triple* de l'abaissement normal (tableau IV). En admettant la double décomposition, on a :

(3) $$Na^2SO^4 + CuCl^2 \rightleftarrows CuSO^4 + 2NaCl$$
$$1 \text{ mol.} \qquad 1 \text{ mol.} + 2 \text{ mol.}$$

Cet équilibre a été étudié par Schreinemakers à la température

(1) Löwenherz, *Zeit. Phys. Chem*, 1895, t. 18, p. 78.
(2) Meyerhoffer et Saunders, *Zeit. Phys. Chem.*, 1899, t. 28, p. 479.
(3) Walter C. et Blasdale, *Journ. of Ind. and Eng. Chem.* t. 10, p. 344, Berkeley. Un. of Californie.

de 35°; cet auteur a montré (1) que si l'on avait en présence :

a molécules	....	$CuSO^4$
b —	....	$CuCl^2$
c —	....	Na^2SO^4

dans $100-(a+b+c)$ mol. H^2O, il se formait d'après (1) x mol. Na^2Cl^2, donnant comme équilibre résultant :

$a+x$ molécules	....	$CuSO^4$
$b-x$ —	....	$CuCl^2$
$c-x$ —	....	Na^2SO^4
x —	....	Na^2Cl^2

Si $b < c$, ce qui est le cas de la cryoscopie dans Na^2SO^4, $x = b$, et, par suite, comme système final :

$a+b$ molécules	....	$CuSO^4$
$c-b$ —	....	Na^2SO^4
b —	....	Na^2Cl^2

correspondant ainsi à une *double décomposition totale*.

On peut d'ailleurs mettre en évidence la présence ou l'absence des ions Cu en réalisant la chaîne suivante :

Cu	$CuSO^4$ / Na^2SO^4 saturé	$CuCl^2$ / Na^2SO^4 saturé	Cu

où la concentration moléculaire en Cu est la même dans les deux solutions. $CuSO^4$ n'est pratiquement pas dissocié dans Na^2SO^4.

Si $CuCl^2$ est *entièrement* dissocié, ou seulement *partiellement dissocié*, on devra trouver une f. é. m. telle que la pile de concentration ainsi formée ait son pôle positif dans la solution renfermant $CuCl^2$.

S'il y a double décomposition totale, on doit avoir des quantités équivalentes de $CuSO^4$ ayant même degré de dissociation, donc une *f. é. m. nulle*.

L'expérience réalisée à 18° et 35° donne une f. é. m. très faible, le pôle positif étant l'électrode plongeant dans $CuSO^4$. Il n'y a donc pratiquement pas d'ions Cu dans la solution renfermant $CuCl^2$, et, seule la double décomposition totale peut expliquer l'abaissement simple observé.

3° *$AgCH^3.CO^2$*. — Dans le cas de l'acétate d'argent, s'il y a dissociation totale (2 ions), on doit observer un *abaissement double*. S'il y a double décomposition, suivant l'équilibre :

$$Na^2SO^4 + 2\,AgCH^3\text{-}CO^2 \rightleftarrows Ag^2SO^4 + 2\,NaCH^3\text{-}CO^2,$$

à 2 molécules d'acétate d'argent correspondent :

(1) SCHREINEMAKERS, *Koningl. Ac. van Wetensch. Amsterdam-Wisk. en Nath. Afs.* 19, 25-3-1911, p. 1222.

1 mol. de Ag^2SO^4 donnant un abaissement = 8 fois l'abaissement normal; 2 mol. de $NaCH^3.CO^2$ donnant chacune un abaissement normal; l'abaissement moléculaire de $AgCH^3.CO^2$ doit donc être $\frac{8+2}{2} = 5$ fois l'abaissement normal, ce que l'expérience est venue confirmer (tableau V).

Dans le cas des sels hétéroioniques, il semble donc bien établi que l'on ait affaire à une double décomposition totale.

Conclusions.

De l'étude précédente, nous pouvons tirer quelques conclusions pratiques :

La cryoscopie dans le sulfate de soude peut être un auxiliaire précieux pour la détermination des poids moléculaires si l'on se conforme aux règles suivantes (confirmation et extension des observations de Darmois et Périn) :

Opérer avec du sel de Glauber aussi pur que possible.

Déterminer rigoureusement sa teneur en eau, ainsi que celle du sel ajouté.

Employer chaque fois qu'on le peut des sels anhydres, sinon utiliser la méthode de calcul indiquée pour les sels hydratés.

Suivre toujours la même technique pour obtenir des résultats comparables.

L'expérience montre qu'on obtient ainsi de bons résultats avec les non-électrolytes et les sels de Na (aucune action chimique sur le solvant).

Dans le cas des sels ayant une action chimique sur le solvant, la cryoscopie dans le sulfate de soude peut encore être employée, mais on ne peut lui appliquer les règles générales de la dissociation, comme dans la cryoscopie avec l'eau comme solvant; il est nécessaire de connaître à l'avance les réactions qui peuvent avoir lieu, les produits de décomposition et de se limiter à de faibles abaissements.

Il serait même utile de compléter les mesures cryoscopiques par des mesures de solubilité, l'abaissement observé pouvant dépendre non seulement du nombre de molécules, mais aussi de la nature chimique de la substance ajoutée au solvant (1).

On peut obtenir une bonne approximation pour les poids moléculaires faibles (erreur d'une unité au maximum pour $M < 200$).

Les gros poids moléculaires ($M > 1000$) ne peuvent être déterminés qu'à quelques dizaines d'unités près. L'approximation obtenue suffit souvent pour fixer un ordre de grandeur.

(Faculté des Sciences de Nancy, Institut de Physique.)

(1) Biron et Malczweski, *Central Blatt*, 1909, t. 13, p. 904, et *Journ. Russ. Phys. Ch. Ges.*, t. 40, p. 619, Pétersbourg Un. Lab.

N° 57. — Une réaction secondaire dans l'accumulateur au plomb ; par M. Ch. FÉRY (avec la collaboration de M. Ch. CHÉNEVEAU).

(16.2.1926.)

I

Ce n'est qu'en s'appuyant sur une théorie exacte qu'on peut espérer réaliser des perfectionnements et supprimer les défauts bien connus de l'accumulateur.

Or jusqu'ici on pensait expliquer le fonctionnement de la combinaison remarquable découverte par Planté, en s'appuyant sur la réaction réversible indiquée par Gladstone et Tribe (1) et dans laquelle les deux électrodes se sulfataient pendant la décharge :

$$Pb + 2SO^4H^2 + PbO^2 \rightleftarrows PbSO^4 + 2H^2O + PbSO^4$$

Cette théorie, pour cette raison, était connue sous le nom de théorie de la double sulfatation ; elle admettait comme matières actives de l'accumulateur chargé le plomb spongieux à la négative et le bioxyde de plomb, dit « oxyde puce » à cause de sa couleur, à la positive.

Reproduite dans tous les ouvrages d'enseignement, cette théorie était devenue classique.

Je crois avoir démontré ici même (2) qu'elle est en désaccord avec les faits observables pendant les périodes de charge et de décharge de l'accumulateur.

L'analyse des produits actifs formés dans les plaques après charge et décharge, m'a amené à représenter les phénomènes de la charge et de la décharge par la réaction réversible :

$$Pb^2 + SO^4H^2 + Pb^2O^5 \rightleftarrows Pb^2SO^4 + H^2O - 2PbO^2$$

qui montre que l'accumulateur appelé si justement « pile secondaire » par Planté, fonctionne en effet comme une pile ordinaire où l'électrode négative donne un sel (ici insoluble le sulfate plombeux noir Pb^2SO^4) (3), en se combinant au radical acide de l'électrolyte, pendant que l'hydrogène est brûlé par le dépolarisant Pb^2O^5 (superoxyde de plomb) formant la matière active de l'électrode positive, qui se trouve ramenée à un état inférieur d'oxydation, le bioxyde de plomb PbO^2.

II

M. Charles Chéneveau a eu l'heureuse idée de reprendre avec les plus grands soins la méthode de pesée des plaques avant et après

(1) *La Lumière électrique*, t. 7, p. 284, et t. 8, p. 122.

(2) *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1919, t. 35, p. 223. Recherches sur le fonctionnement chimique de l'accumulateur au plomb.

(3) Denham a indiqué récemment la manière de préparer chimiquement ce sel plombeux, *Chem. Soc.*, février 1919.

décharge, afin de trancher définitivement entre les deux théories si différentes actuellement en présence.

Cette méthode pondérale avait d'ailleurs donné des résultats assez discordants, bien que presque tous les observateurs aient signalé que l'augmentation du poids de la négative et surtout de la positive, soit très inférieure à celle calculée, d'après les ampère-heures obtenus, au moyen de la double sulfatation. Comme conséquence logique, on trouvait aussi que la diminution de densité de l'électrolyte était plus faible que celle calculée par la même théorie.

L'importance industrielle de l'accumulateur est si grande et ses moindres perfectionnements si désirables, qu'on ne peut que féliciter M. Chéneveau d'avoir entrepris un tel travail. Il y a d'ailleurs apporté le soin méticuleux qui caractérise ses travaux, et ses remarquables qualités d'expérimentateur.

Voulant se rapprocher autant que possible des conditions normales de fonctionnement, il a opéré sur des plaques courantes d'éléments dits « de démarrage » ayant 104 mm. $\times$ 104 mm. et 2 mm. d'épaisseur seulement.

En ne faisant travailler ces plaques minces qu'à une densité de courant de $0^{a},5$ par dm^2, on est assuré d'utiliser aussi complètement que possible les matières actives.

D'autre part, en formant un élément à trois plaques, dont la plaque centrale seule est soumise à la pesée, on est assuré d'être limité dans la décharge par l'épuisement de la plaque en expérience, puisque les plaques fixes renferment un poids de matière active prépondérant et sensiblement double.

Enfin, pour rendre aussi faible que possible les corrections dues aux variations de la poussée hydrostatique du liquide sur la plaque (qui était pesée dans le liquide lui-même), le volume de ce liquide a été pris assez grand.

Je ne veux pas m'étendre ici sur tous les détails expérimentaux et les corrections qui ont dû être faites aux mesures, tous ces renseignements ont été donnés par M. Chéneveau (1); j'ajouterai seulement que la balance hydrostatique employée était sensible à $0^{gr},05$, précision très suffisante pour des plaques pesant 200 gr. et renfermant environ 100 gr. de matière active.

III

Résultats expérimentaux. — Comme je l'ai expliqué précédemment, M. Chéneveau a opéré sur un accumulateur comprenant une positive entre deux négatives, puis sur un autre élément de montage inverse et constitué par une négative disposée entre deux positives. Les plaques centrales étaient seules soumises à la pesée dans le liquide même de l'élément.

Le courant était amené à la plaque mobile suspendue au fléau de la balance par un fil de plomb plongeant dans un godet à mercure; c'est dans ces conditions que la balance employée était sensible à $0^{gr},05$.

(1) *Bull. Soc. française des Electriciens*, janvier 1926.

Dans d'autres séries d'expériences on a employé un ***élément à deux plaques, qui étaient pesées successivement.***

Comme toutes ces mesures répétées ont donné des résultats remarquablement concordants, je me bornerai à citer les chiffres obtenus pour une décharge de chacun des éléments dont je viens de donner la description.

1° ***Accumulateur à 3 plaques.*** — La capacité totale obtenue fut de 9 AH avant que le crochet final de fin de décharge ne fût atteint et on obtint les résultats suivants :

Capacité	Variation de poids — Positive	Variation de poids — Négative
	gr	gr
3AH	+ 2,2	+ 4,4
6AH	4,4	8,2
9AH	5,7	11,4

Toutes corrections faites, les résultats peuvent être représentés par deux droites, la variation du poids de chacune des deux plaques étant proportionnelle aux ampères-heures fournis.

Le poids de plomb renfermé dans la grille négative était de 99 gr. et le poids de superoxyde Pb^2O^5 de la grille positive était de 105 gr.

Ces poids ont été obtenus en défalquant du poids total après formation, lavage à l'eau distillée, et dessiccation, le poids connu de la grille.

2° ***Accumulateur à 2 plaques.*** — Pour l'élément à deux plaques il a été trouvé :

Capacité	Variation de poids (1) — Positive	Variation de poids (1) — Négative
	gr	gr
4AH	+ 4,1	+ 4,9
6AH7	5,4	9,0

Les plaques qui ont servi dans cette seconde expérience sont celles qui avaient servi comme plaques centrales dans les éléments à trois plaques ayant fourni 9 AH.

On ne peut songer obtenir cette même capacité de 9 AH avec des plaques ne travaillant que sur une de leurs faces, mais on retrouve que la variation du poids de la négative est sensiblement double de celle de la positive, seul le coefficient d'utilisation de la matière a été moindre dans le rapport $\frac{6.7}{9} = 74\ 0/0$.

Il est possible de calculer ce qu'auraient dû être les variations de

(1) La décharge à 6.7 AH a dépassé pour cet élément le crochet final, ce qui explique la non proportionnalité de l'augmentation de poids aux ampères-heures fournis pour la partie de la décharge comprise entre 4 AH et 6.7 AH. A ce moment, en effet, prennent naissance des réactions différentes, telles que la production de sulfate plombique à la négative et à la positive, ainsi que je l'ai signalé précédemment, *Bull. Soc. chim. de France.*

poids des deux plaques dans les deux théories et de rapprocher les valeurs ainsi calculées, de celles fournies par l'expérience. On trouve ainsi pour l'accumulateur à 3 plaques, en prenant la décharge jusqu'à 6 AH, c'est-à-dire assez loin du crochet final pour être sûr de n'avoir affaire qu'aux produits envisagés dans les deux théories :

1° *Double sulfatation* :

Négative..	Poids de Pb engagé pour 6AH...	6 × 3,86 = 23gr,16
	Poids de SO^4 engagé pour 6AH..	6 × 1,79 = 10,74
Positive...	Poids de PbO^2 engagé pour 6AH.	6 × 4,45 = 26,70
	Poids gagné pour 6AH (perte d'O et fixation de SO^4............	6 × 1,19 = 7,14

2° *Nouvelle théorie* :

Négative..	Poids de Pb engagé (double de celui indiqué par la double sulfatation) soit..................	23,16 × 2 = 46,32
	Poids de SO^4 fixé (le même que dans la double sulfatation) soit.	10,74
Positive...	Poids de Pb^2O^5 ponr 6AH.......	6 × 9,21 = 55,26
	Perte de poids..................	6 × 0,296 = −1,776

Le coefficient d'utilisation calculé par les deux théories serait en le calculant pour 9 AH (décharge totale) :

	Double sulfatation	Nouvelle théorie
Négative.........	$\frac{34.74}{99} = 35\ 0/0$	$\frac{69.48}{99} = 70\ 0/0$ (1)
Positive..........	$\frac{40}{105} = 38$	$\frac{82.9}{105} = 79$

Ces coefficients d'utilisation conduisent, pour un accumulateur contenant 100 gr. de matière active dans chacune de ses plaques à une capacité de 25 ampères heures si on admet la théorie de la double sulfatation, et à une capacité moitié soit de $12^{AH},5$ dans la nouvelle théorie.

L'expérience a montré qu'un tel accumulateur peut pratiquement fournir 9 AH, résultat voisin de celui calculé par la nouvelle théorie.

Au point de vue de la variation du poids des plaques calculées dans les deux théories, on peut dresser le tableau suivant, contenant aussi les valeurs obtenues par l'expérience :

(1) Ma précédente étude m'avait amené au même coefficient : $\frac{7.72}{11} = 0/0$ pour la négative, $7^{gr},72$ de Pb étant réellement utilisés sur les 11 gr. nécessaires à produire 1 AH.

Variation du poids des deux plaques pour une décharge de 6 AH :

	Double sulfatation	Nouvelle théorie	Expérience
Négative.......	+ 10,74	+ 10,71	+ 8,2
Positive........	+ 7,14	— 1,776	+ 4,4

Ce qui frappe immédiatement dans l'examen de ce tableau c'est le changement du signe de la variation du poids de la positive calculé par la nouvelle théorie qui se trouve en désaccord sur la valeur expérimentale. La positive qui aurait dû perdre 1gr,77 a au contraire augmenté de 4gr,4.

D'autre part, on voit que dans les deux théories le gain de la négative est plus grand que celui qui est observé.

Nous avons ainsi été amenés, M. Chéneveau et moi-même, lorsqu'il m'a montré les résultats de ses mesures, à supposer qu'une réaction secondaire pouvait prendre naissance pendant la décharge et fausser ainsi les résultats expérimentaux.

On a admis jusqu'ici que le liquide de l'accumulateur est un simple mélange d'eau et d'acide sulfurique ; en réalité il semble évident, étant donné la grande surface des deux électrodes, que ce liquide doit contenir du sulfate de plomb dissous (1). Il est bien probable même que cette solution doit être à peu près saturée en SO^4Pb pour la température où se trouve le liquide.

S'il en est ainsi, on conçoit que pendant la décharge, la réduction de la positive soit due non seulement à des ions H^2, mais aussi à des ions Pb.

Or si les premiers éliminent l'oxygène sous la forme d'eau qui se répand dans l'électrolyte, les seconds se transforment tout d'abord en litharge qui se sulfate de suite en milieu sulfurique.

La réduction de la positive par les ions Pb, se ferait donc d'après la réaction :

$$Pb + Pb^2O^5 + SO^4H^2 = 2PbO^2 + SO^4Pb + H^2O$$

Il y aurait donc gain de (96 + 207) = 303 gr. par suite de la fixation de SO^4Pb sur cette plaque, chaque fois qu'elle perdait 16 d'oxygène, soit un accroissement de 393 — 16 = 287.

En réalité ces deux modes de réduction de la positive doivent se produire simultanément, et la pesée indique la variation différentielle. Or il est facile de comprendre que le résultat total soit positif malgré la faible solubilité du sulfate de plomb, à cause de son poids atomique élevé par rapport à celui de l'oxygène.

D'autre part, ce plomb déposé sur la positive, provient en somme de la négative qui fonctionne comme anode pendant la décharge, ce qui explique l'insuffisance, constatée par l'expérience, de l'augmentation du poids de cette négative.

Ces remarques conduisent à faire subir une correction aux résultats expérimentaux.

(1) M. P. Bary, *Bull. Soc. française des Electriciens* (3), 1909, t. 9, p. 304, a déjà appelé l'attention sur la présence de ce sel dissous dans l'électrolyte ; il lui attribue même une importance capitale dans le fonctionnement de l'accumulateur.

Le rapprochement de la valeur calculée par la nouvelle théorie pour la positive —1,77, et de celle observée +4,4 montre que cette plaque a dû fixer, par suite de la réduction par les ions Pb, 1,77 +4,4 = 6gr,17 de $PbSO^4$.

Ce poids correspond comme plomb dissous à la négative à $\frac{6.17 \times 207}{303} = 4^{gr},21$.

La négative devrait donc peser 10,74 — 4,21 = 6gr,53.

Il subsiste maintenant une différence par défaut de 1gr,67 avec l'expérience qui donne 8gr,2.

Ce résultat aurait pu être prévu ; il provient d'une attaque du plomb par l'électrolyte, *sans production d'énergie électrique.*

Ce fait est bien connu pour les piles, et porte le nom d'*usure locale.*

Dans mon précédent travail (1), j'ai mis hors de doute, par une expérience directe, qu'une partie du plomb de la négative est ainsi attaquée inutilement, cette usure locale pour une décharge en 20 h. a été trouvée être de 10 0/0 du poids du métal engagé par les amp. heures.

Pour une décharge plus courte, en 6 h. comme celle-ci, l'usure locale doit être relativement plus grande, car c'est dans les premiers instants qui suivent la charge que l'attaque du métal, bien décapé à ce moment, se fait le plus énergiquement.

On trouve en effet le rapport $\frac{1.67}{10.74} = 15,7$ 0/0, si on rapproche le poids de SO^4 fixé par usure locale 1,67, que nous venons de calculer, du poids théorique 10.74 dû aux AH fournis.

En calculant de même cette usure locale pour les autres valeurs expérimentales observées pour les décharges en 3 et 9 h. on arrive au tableau suivant :

Durée de la décharge à 1 ampère	Usure locale 0/0
3 heures	21.0
6 —	15.7
9 —	6.2

Il se fait très certainement à la surface de la négative, qui plonge dans un liquide oxydant, une pellicule de sulfate plombique SO^4Pb jouant le rôle d'une enveloppe protectrice, tandis qu'à l'intérieur des pastilles, le sel noir plombeux SO^4Pb^2 prend naissance sous l'influence du courant de décharge. L'épaisseur de la couche protectrice ainsi formée autour de la plaque de plomb, prend une valeur limite et à ce moment l'augmentation du poids de la négative devient rigoureusement proportionnelle aux AH qu'elle fournit.

On peut remarquer qu'il est impossible de faire cadrer avec les valeurs obtenues par l'expérience, les résultats calculés par l'hypothèse de la double sulfatation, si on leur applique une correction du même genre.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 223.

IV

Les valeurs expérimentales relatives à la correction due à la réaction proveuant de la présence du sulfate de plomb dans l'électrolyte, permettent de calculer le nombre d'ampères-heures nécessaires à la production de cette réaction secondaire.

Si toute la réduction de la positive était due à l'hydrogène, la plaque aurait perdu $9 \times 0{,}296 = -2.66$ (décharge poussée à 9 AH).

Si au contraire toute la réduction était due aux ions Pb provenant du SO^4Pb dissous, cette plaque aurait gagné $9 \times 5{,}65 = 50^{gr},85$.

On est ainsi amené à poser les deux équations à deux inconnues daus l'accumulateur à 3 plaques :

$$x + y = 9$$
$$50{,}85\,x - 2{,}66\,y = 5{,}7$$

dans lesquelles y est le nombre d'ampères-heures produits par l'hydrogène, et x celui correspondant au plomb.

On trouve ainsi $x = 0{,}54$ AH comme valeur due au plomb sur le total des 9 AH fournis par cet élément à plaques.

La réaction secondaire n'engendre donc de 6 à 7 0/0 des ampères-heures fournis par la décharge.

V

Je remercie ici mon ami Chéneveau d'avoir bien voulu entreprendre des expériences pour contrôler l'exactitude de ma théorie ; sa grande habileté expérimentale que j'ai pu apprécier lorsqu'il était mon collègue à l'École de Physique et de Chimie, lui a permis de mener à bien ces délicates mesures.

La correction importante que la réaction secondaire, indiquée par les mesures de M. Chéueveau, introduit dans les résultats numériques de la pesée des plaques, correction complétée par celle due à l'usure locale, explique les divergences dans les résultats obtenus par les nombreux expérimentateurs qui ont utilisé la même méthode. La grandeur de cette correction provient du poids atomique élevé du plomb par rapport à celui des autres corps qui figurent dans les réactions et aussi des conditions de l'essai : concentration de l'acide, température, volume du liquide.

On comprend en effet que la réaction secondaire qui tend à masquer la réaction simple exprimant la théorie que j'ai établie et dans laquelle on suppose que l'électrolyte est de l'eau acidulée sulfurique seule, joue un rôle d'autant plus grand que la concentration de l'acide est plus élevée et que la température est plus haute. Ces deux conditions augmentent évidemment la solubilité du sulfate de plomb et le poids de ce métal déposé par ampère-heure.

L'accumulateur est le siège de réactions normales pendant son fonctionnement régulier, réaction principale, réaction secondaire, usure locale ou anormale lorsqu'il se sulfate.

Je voudrais maintenant indiquer comment sont explicables, par les deux théories actuellement en présence, les phénomènes iudi-

qués par l'expérience pendant le fonctionnement normal de l'accumulateur et aussi lors de la sulfatation. Non seulement une théorie exacte doit pouvoir le faire, mais elle doit encore prévoir des améliorations possibles au système en étude.

1° Décharge de l'accumulateur au plomb.

J'ai observé que la décharge dans le cas d'une position prépondérante, est limitée par une rapide augmentation de résistance donnant lieu à un crochet de fin de décharge très brusque ; ceci doit être le signe de la fin d'une réaction très nette.

La nouvelle théorie explique ce fait par suite de la transformation complète du Pb de la négative en SO^4Pb^2 *conducteur.* A ce moment ($1^v,80$) et comme la positive est prépondérante, son action oxydante continue, et SO^4Pb^2 tend à passer à l'état de SO^4Pb *isolant*, d'où *augmentation considérable de la résistance intérieure* de l'élément.

La théorie de la double sulfatation qui admet la formation de ce sel dès le début de la décharge, ne peut expliquer le phénomène.

Dans le cas d'une négative prépondérante au contraire, ce sera la positive qui sera épuisée en premier lieu.

Quand tout le superoxyde Pb^2O^5 sera transformé en PbO^2, on se trouvera en présence de l'élément Pb-PbO^2 dont la force électromotrice $0^v,3$ est très inférieure à celle de Pb-Pb^2O^5 (2^v).

Il y aura donc baisse de voltage, sans augmentation de résistance intérieure, sinon par affaiblissement de la concentration de l'électrolyte.

L'expérience m'a en effet montré que dans ces conditions le crochet final est moins brusque que précédemment et que la chute était due surtout à un *affaiblissement de la force électromotrice.*

2° La sulfatation des éléments déchargés et laissés en repos.

Si on admet, avec la théorie de la double sulfatation qu'il se forme du SO^4Pb pendant la décharge normale à la négative, on ne comprend pas pourquoi ce sel, si facile à réduire par une charge qui suit immédiatement cette décharge, devienne irréductible après un certain temps de repos (batterie sulfatée).

Pour expliquer cette anomalie, les partisans de la théorie de la double sulfatation, admettent que les cristaux de SO^4Pb formés pendant la décharge normale, grossissent peu à peu, ce qui rend leur réduction impossible.

L'explication est beaucoup plus simple dans ma théorie. Pendant la décharge normale, il prend naissance dans l'intérieur des pastilles négatives, où l'acide se renouvelle difficilement, du sulfate plombeux noir (1).

Ce sel au minimum a une grande tendance à s'oxyder et passer,

(1) La préparation de ce sel noir a été indiquée par Denham à la *Chemical Society*, févr. 1919, au moment même où je présentai ma théorie en France, par l'action des vapeurs de sulfate d[e] méthyle sur Pb^2O.

en présence de l'électrolyte sulfurique, à l'état de sel plombique SO^4Pb, d'après la réaction :

$$SO^4Pb^2 + O + SO^4H^2 = 2SO^4Pb + H^2O$$

Cette oxydation ultérieure constitue l'accident connu sous le nom de « sulfatation »; elle se traduit par un *blanchissement* des plaques négatives qui contiennent à ce moment SO^4Pb qui est blanc isolant et très peu soluble.

3° Comment constituer un accumulateur insulfatable?

Les considérations qui précèdent et auxquelles conduit ma théorie, donnent la voie à suivre pour réaliser des éléments insulfatables ; il suffit de soustraire la négative à l'action oxydante de l'air et aussi à celle résultant du voisinage immédiat des positives qui contiennent le composé endothermique et très oxydant Pb^2O^5.

C'est dans ce but que j'ai changé la disposition habituelle des plaques de l'élément au plomb (1).

La négative est constituée par une pastille unique occupant le fond de l'élément, tandis que la positive ordinaire est placée verticalement au-dessus.

Par ce dispositif, on comprend que la négative soit à l'abri à la fois de l'oxygène de l'air et aussi des bulles d'oxygène qui peuvent se dégager de la positive par la décomposition spontanée du Pb^2O^5 qu'elle contient comme matière active.

On peut d'ailleurs immobiliser les deux électrodes par de la silice poreuse et granulée qui évite les chutes de matière de la plaque supérieure sur la négative placée horizontalement au-dessous.

Les éléments ainsi constitués sont donc transportables facilement et l'expérience a montré qu'ils sont complètement insulfatables. *Après un repos de deux ans après décharge complète*, ils ont pu être rechargés sans difficulté et ont accusé la même capacité qu'avant cet essai qui aurait mis hors de service des accumulateurs ordinaires (2).

La fig. 1 montre une petite batterie de 20 V. réalisée sur ce principe par les Etablissements Gaiffe, Gallot et Pilon, comme batterie de tension plaque pour la T. S. F.

Cette application a été choisie comme étant celle où les accumulateurs laissent le plus à désirer.

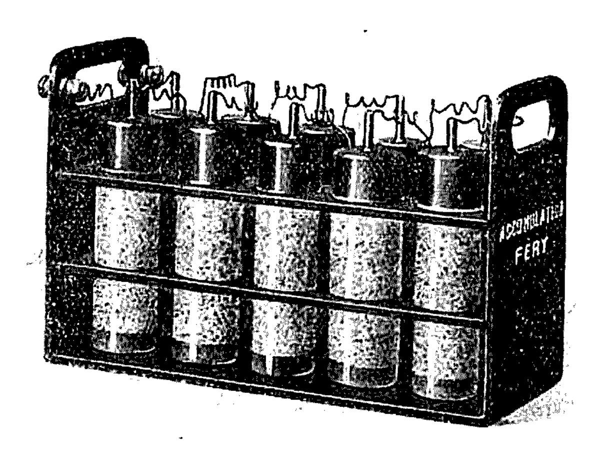
La sulfatation et la perte de charge à circuit ouvert des petits éléments ordinaires de 1 à 2 AH de capacité étaient si rapides que les sans-filistes ont à peu près complètement renoncé à leur emploi et les remplacent par des batteries de piles.

Les éléments construits comme il vient d'être dit n'ont pas ces défauts, ils ont en outre l'avantage de très bien conserver leur charge : leur perte de charge à circuit ouvert n'est que le 1/10e de

(1) *C. R.*, 1924, 24 nov. 1924. p. 1153.

(2) *Annales des P. T. T.*, 13e année, no 12, déc. 1924. Un accumulateur transportable et insulfatable, Reynaud-Bonin, ingénieur en chef des P. T. T.

celle des accumulateurs à plaques verticales. Malgré l'immobilisation et leurs faibles dimensions, la résistance de ces éléments est assez faible : la petite batterie représentée fig. 1 peut actionner pendant



plusieurs heures une lampe de 20 V. prenant $0^a,22$, bien que chaque élément n'ait que 3 cm. de diamètre sur 11 de hauteur.

Conclusions. — De tout ce qui précède, il résulte que la nouvelle théorie est en accord complet avec les faits indiqués par l'expérience; elle a permis même de prévoir des améliorations dans la construction des accumulateurs, et l'expérience a encore montré l'efficacité de ces améliorations.

Au contraire la théorie de la double sulfatation est impuissante à expliquer tous les faits observés au cours de la décharge, elle est en complet désaccord avec les mesures de variations de poids des plaques : elle doit donc être définitivement rejetée.

Il est vraiment extraordinaire que l'expérience si simple de Planté ait donné lieu à tant d'interprétations diverses et inexactes et qu'il ait fallu plus d'un demi-siècle avant de pouvoir l'expliquer dans tous ses détails.

N° 58. — Le rôle de la vapeur d'eau dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique; par M. J. CATHALA.

(15.2.1926.)

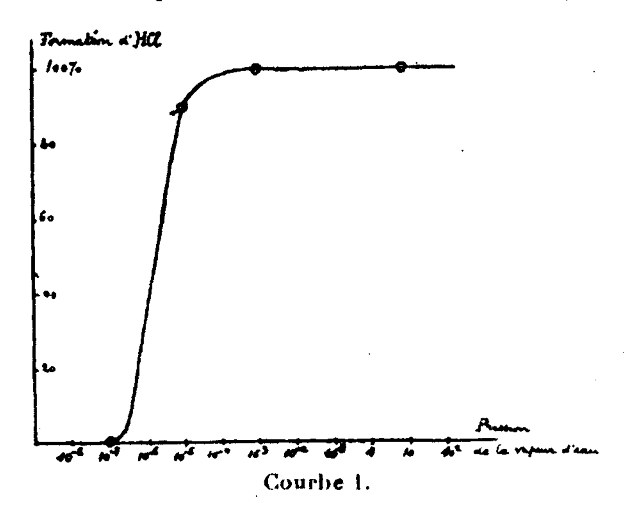
Les expériences récentes de Coehn et ses collaborateurs Tramm et Jung (1) semblent établir définitivement le rôle catalytique joué par l'eau dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique dans le spectre visible. Cette action catalytique, découverte et étudiée par Baker (2), puis par Mellor et Russell (3) avait été mise en doute à

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1923, t. **105**, p. 356; 1924, t. **107**, p. 705.
(2) *Chem. Soc.*, 1896, t. **65**, p. 60.
(3) *Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 1279.

la suite des expériences de Bodenstein et Dux (1), expériences montrant que la vitesse de réaction ne change pas sensiblement quand la tension de la vapeur d'eau passe de $0^{mm},004$ à $2^{mm},3$.

Coehu et ses collaborateurs ont pu montrer que la présence de l'eau est indispensable pour que la réaction soit déclanchée par la lumière visible. Un mélange contenant moins de 10^{-8} mm. de vapeur d'eau reste complètement inaltéré après 20 jours d'exposition à la lumière solaire. Avec environ 10^{-7}, le mélange est encore inaltéré après deux heures d'exposition à une lampe de 50 bougies placés à 20 cm. Au contraire, avec une tension de 4.10^{-5} mm. de vapeur d'eau, la combinaison est déjà sensible au bout de 6 minutes d'exposition et atteint 88 0/0 après 20 minutes.

Coehn et Jung ont cru pouvoir représenter leurs résultats et ceux de Bodenstein par la courbe 1. Malheureusement, cette courbe



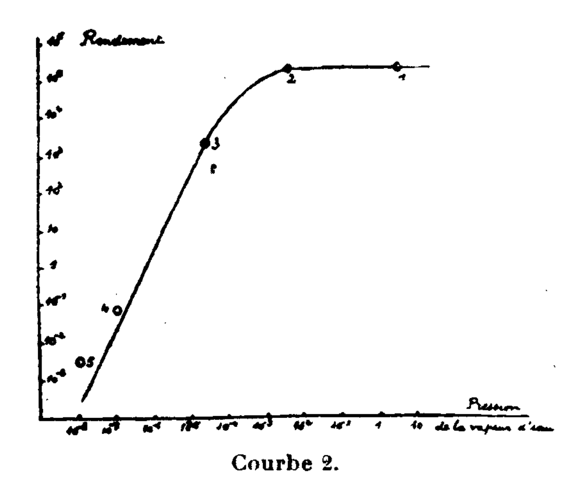
Courbe 1.

ne correspond à rien de réel, les conditions de durée d'éclairement et d'intensité lumineuse n'étant pas les mêmes dans les expériences de Coehn et celles de Bodenstein. Les mélanges gazeux ne sont même pas comparables comme composition, ceux de Coehn ne contenant pas d'oxygène (moins de 10^{-8} mm.) tandis que ceux de Bodenstein en contenaient des traces (0.009 0/0 et 0.08 0/0 suivant les cas, soit des tensions de 0.06 et 0.5 mm.). Ceci est très important car l'oxygène diminue la vitesse de formation de l'acide chlorhydrique proportionnellement à sa concentration, dans de larges limites de concentration (Chapman et Mac Mahon (2). Enfin, le choix comme ordonnées de la proportion d'acide chlorhydrique formée n'est pas heureux.

Une manière plus correcte de représenter le rôle de la vapeur d'eau est d'exprimer le nombre de molécules d'acide chlorhydrique

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. **85**, p. 297.
(2) *Chem. Soc.*, 1919, t. **95**, p. 959.

formées, correspondant à l'absorption d'un quantum (1). On obtient ainsi la conrbe 2. Les points 1 et 2 correspondent à un rendement



Courbe 2.

de 1,5.10⁵ molécules par quantum dans les expériences de Bodenstein, sous des tensions de 2.3 mm. et de 0.003 mm. (2). Si l'on extrapolait pour éliminer l'influence de l'oxygène, on aurait des valeurs beaucoup plus élevées, de l'ordre de 10^{10}-10^{11} molécules par quantum.

Le point 3 correspond à l'expérience de Coehn et Jung avec un rendement de $2{,}6.10^{3}$ molécules et une tension de 4.10^{-5} (3). Les points 4 et 5 correspondent aux tensions de 10^{-7} mm. et 10^{-8} mm. (4). Ils représentent la limite supérieure du rendement déduite de la connaissance de la plus petite quantité d'acide chlorhydrique décelable par leur méthode analytique ($0^{cc}{,}01$ de $Ba(OH^2)$ $n/30$. soit 2.16^{26} molécules d'acide environ).

La courbe 2 est totalement différente de la courbe 1, si l'on a

(1) Quoiqu'il apparaisse dépourvu de sens de parler de quantum dans le cas de lumière blanche, l'on peut faire le calcul d'une façon correcte, les expériences de Coehn comme celles de Bodenstein ayant été effectuées avec des lampes à filament métallique semblables, ayant même répartition spectrale.

(2) BODENSTEIN indique un rendement de 10^{6} environ mais le calcul a été corrigé d'après les expériences de GÖHRING, *Zeit. f. Elektroch.*, 1921, t. **27**, p. 511.

(3) CATHALA, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 33 ; *Journ. de Chim. Phys.*, 1926 t. **23**, p. 88.

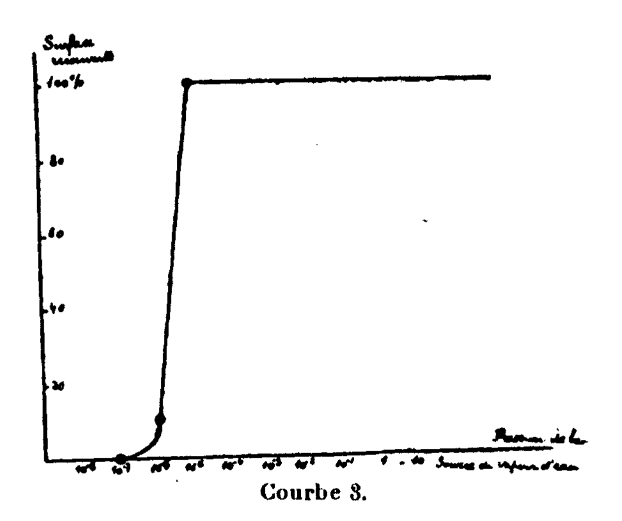
(4) Le point 4 correspond à une durée d'illumination de 120 minutes par la même source, soit $4{,}3.10^{17}$ quanta. $R = 5.10^{-4}$.

Pour le point 5, la détermination est plus incertaine : il s'agit d'une exposition à la lumière solaire pendant 20 jours. Nous avons admis une durée quotidienne de 10 heures, une valeur de 2 cal. par sec. et par cm^2 pour la constante solaire; 0.7 0/0 pour la proportion de lumière actinique et 10^{-4} pour l'absorplion par le chlore. On obtient la valeur approximative de 10^{19} quanta. $R = 2.10^{-3}$.

soin de remarquer que l'échelle des ordonnées est ici une échelle logarithmique et non plus une échelle arithmétique comme dans la courbe 1 ; l'emploi de coordonnées arithmétiques rendrait la construction de la courbe pratiquement impossible (1).

L'utilisation de la courbe de Coehn a induit en erreur M. Norrish de l'Université de Cambridge, dans l'établissement d'une théorie du rôle catalytique de la vapeur d'eau qui ne me paraît pas pouvoir être acceptée (2). Ce savant considère qu'une surface de verre, complètement débarrassée de la couche d'eau adsorbée par un chauffage prolongé sous un vide très poussé, comme dans les expériences de Coehn, va se comporter comme un desséchant extrêmement énergique et capter les molécules d'eau présentes dans le tube jusqu'à ce que la surface soit de nouveau recouverte d'une couche monomoléculaire de molécules d'eau adsorbées.

Partant de ces hypothèses, M. Norrish calcule dans les expériences de Coehn la portion de la surface recouverte par les molécules d'eau adsorbées, en fonction de la pression de l'eau solide qui émet les molécules d'eau. Il obtient ainsi les résultats traduits sur la courbe 3 tout à fait semblable à la courbe 1. Cela lui permet



Courbe 3.

d'affirmer que si l'action catalytique de l'eau atteint un maximum à la tension de 10^{-5} mm., c'est précisément à cette tension que la

(1) A titre d'indication, voici ce que nous aurions comme coordonnées à la même échelle :

Pour le point 5......	R : 0,000.002 mm.	Pression : 0,001 mm.
— — 4......	0,000.05 mm.	— 0,01 mm.
— — 3......	2,6 mm.	— 4 mm.
— — 2......	150 mm.	— 300 mm.
— — 1......	150 mm.	— 230 mètres.

(2) *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2316; Meeting de la Faraday Sy, à Oxford, 1 et 2 oct. 1925.

couche monomoléculaire est complète et ce maximum est alors attribuable à la saturation de la surface de verre.

Nous avons vu qu'il n'y a rien à tirer de l'analogie entre les courbes 1 et 3, puisque la courbe 1 ne représente pas les résultats expérimentaux et qu'à la tension de 10^{-5} mm. il ne correspond nullement un maximum, une saturation de l'activité catalytique de l'eau.

Du reste, l'hypothèse de M. Norrish sur les propriétés desséchantes d'une surface de verre, paraît en contradiction complète avec tout ce que que nous savons des phénomènes d'adsorption qui sont des phénomènes d'équilibre, où le nombre des molécules adsorbées est régi par la tension des molécules dans la phase gazeuse. Cette hypothèse est également en contradiction avec les expériences de Baker : dans l'hypothèse de M. Norrish, l'anhydride phosphorique serait incapable de dessécher un récipient de verre contenant un mélange gazeux humide.

Comme la combinaison du chlore et de l'hydrogène s'accomplit certainement dans son ensemble dans la phase gazeuse, pour expliquer le mécanisme de la photosynthèse à partir de la couche d'eau adsorbée par la paroi, M. Norrish suppose que la réaction photochimique primaire se passe sur cette paroi. Les molécules d'eau, accrochées à cette paroi par leurs atomes d'hydrogène, adsorbent à leur tour les molécules de chlore par leur oxygène en formant un complexe :

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Ce complexe serait plus sensible à l'énergie lumineuse que la molécule de chlore libre (1) et donnerait naissance à des atomes de chlore qui s'échapperaient dans la phase gazeuse et y provoqueraient la formation d'acide chlorhydrique par une série de chaînes de Nernst, les chaînes venant prendre fin sur la paroi quand les atomes s'y fixent à nouveau.

Cette théorie ingénieuse permet de faire rentrer la photosynthèse de l'acide chlorhydrique dans la classe des réactions de surface si nombreuses et dont M. Norrish avait découvert un nouvel exemple dans la réaction entre le chlore et l'éthylène. Mais ce qui s'applique dans ce cas, réaction obscure où l'incrément critique des molécules actives ne provient que de l'énergie cinétique, ne s'applique pas forcément au cas de l'acide chlorhydrique où l'énergie lumineuse intervient comme cause d'activation des molécules.

A l'appui de sa théorie, M. Norrish apporte les résultats expérimentaux que lui a donnés l'étude de la période d'induction photo-

(1) Il n'est pas inutile de faire remarquer que dans le complexe de M. Norrish, entre les molécules de chlore et les molécules d'eau, il ne peut y avoir que des liaisons de covalence, la liaison énergique entre les deux atomes de chlore n'ayant certainement pas été rompue. On conçoit alors difficilement comment le complexe serait plus facilement dissociable par la lumière que la molécule de chlore libre.

chimique provoquée par des traces d'ammoniaque. La durée de la période d'induction, période pendant laquelle toute réaction mesurable est suspendue, doit être proportionnelle au volume gazeux et inversement proportionnelle à la surface éclairée, dans la théorie de M. Norrish.

Effectivement, en faisant varier les volumes gazeux dans le rapport 3,8, M. Norrish obtient des périodes d'induction dans le rapport 4,02. La période d'induction est bien proportionnelle au volume gazeux, proportionnalité que l'on pourrait prévoir dans n'importe quelle théorie : la quantité d'ammoniaque à détruire est proportionnelle au volume gazeux, tandis que la formation des atomes de chlore qui détruisent l'ammoniaque ne dépend que de l'énergie lumineuse absorbée, qui ne variait pas dans les expériences de M. Norrish.

M. Norrish a essayé de montrer que la période d'induction est inversement proportionnelle à la surface éclairée en prenant deux ballons de même volume, dont l'un contient de la laine de verre et présente une « surface totale illuminée en excès considérable par rapport à celle du ballon sans laine de verre ». La période d'induction est alors diminuée dans le rapport de 4 à 3. Loin de trouver dans ce fait, comme M. Norrish, une confirmation de sa théorie, il me semble, au contraire, que l'expérience montre que la période d'induction est indépendante de la surface, la petite diminution observée pouvant être attribuée beaucoup plus vraisemblablement à une diminution du volume gazeux réel d'une part, et à l'augmentation de l'énergie lumineuse absorbée par le chlore (par suite de multiples réflexions sur la laine de verre).

Je crois donc être en droit de repousser complètement la théorie de M. Norrish faisant intervenir une action de surface dans la réaction entre le chlore et l'hydrogène.

Du reste, il me paraît également impossible d'admettre toute théorie de l'action catalytique de la vapeur d'eau faisant porter cette action sur le processus photochimique primaire.

Nous connaissons actuellement trois réactions photochimiques du chlore, avec l'hydrogène, le gaz sulfureux et l'oxyde de carbone. Ces trois réactions présentent entre elles des analogies tellement étroites, mêmes longueurs d'onde actives, écart considérable à la loi d'Einstein, période d'induction provoquée par les mêmes impuretés, action antagoniste identique de l'oxygène, action catalytique positive de la vapeur d'eau, qu'il me paraît inadmissible que ces trois réactions présentent des mécanismes essentiellement différents. Par conséquent, le processus photochimique primaire, provoqué par l'action des mêmes longueurs d'onde sur le chlore, doit être identique dans les trois cas.

Or, tandis que Tramm a montré que l'hydrogène et le gaz sulfureux ne se combinent rigoureusement pas avec le chlore activé photochimiquement en l'absence de vapeur d'eau, dans le cas de l'oxyde de carbone la réaction se produit toujours, quoique plus lentement.

L'eau ne doit donc pas intervenir pour permettre la réalisation du processus photochimique primaire (= dissociation de la molé-

cule de chlore en atomes). Elle doit intervenir pour accélérer (dans le cas du phosgène), pour provoquer dans les deux autres cas les réactions ultérieures à partir des atomes de chlore.

Pour expliquer l'action de la vapeur d'eau dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique, Coehn (1) propose de substituer au schéma classique de Nernst :

$$Cl^2 + h\nu = 2\,Cl$$
$$Cl + H^2 = HCl + H$$
$$H + Cl^2 = HCl + Cl \quad \text{etc.}$$

la série de réactions couplées suivante :

$$Cl^2 + h\nu = 2\,Cl$$
$$Cl + H^2O = HCl + OH$$
$$OH + H^2 = H^2O + H$$
$$H + Cl^2 = HCl + Cl \quad \text{etc.}$$

J'ai pu montrer il y a quelques mois (2) par des considérations cinétiques simples que la théorie de Coehn ne pouvait s'appliquer à ses propres expériences.

Comparons, en effet, le nombre des molécules d'eau $3{,}3.10^{12}$, présentes dans le tube sous la pression de 4.10^{-5} mm., au nombre d'atomes de chlore formés par seconde par l'absorption lumineuse 12.10^{13} (déduit du nombre de quanta absorbés) et au nombre de molécules d'acide chlorhydriques formées par seconde 16.10^{16}. On voit que la probabilité des rencontres entre atomes de chlore et molécules d'eau, d'une part, est du même ordre de grandeur que la probabilité des rencontres mutuelles des atomes de chlore. Dans l'hypothèse de Coehn, pour expliquer le grand nombre de molécules d'acide chlorhydrique formées à partir de chaque atome de chlore, $1{,}3.10^3$, on serait obligé d'admettre que la molécule d'eau réagit sur l'atome de chlore avec une efficacité plus de mille fois plus grande que celle avec laquelle les atomes de chlore réagissent entr'eux, ce qui est en contradiction complète avec tous les faits connus.

On voit donc qu'une réaction chimique simple entre l'eau et les atomes de chlore ne peut rendre compte de l'activité catalytique énorme de la vapeur d'eau dans ces conditions. Il faut admettre un effet d'influence, s'exerçant à la fois sur un certain nombre de rencontres entre atomes et molécules, et la théorie que j'ai ainsi été conduit à proposer fait appel aux propriétés électriques particulières de la molécule d'eau. Celle-ci, par son moment électrique élevé, agit sur les molécules avoisinantes par une modification du champ de forces électriques dans lequel elles se trouvent placées. Ces molécules peuvent alors acquérer une configuration les rendant plus aptes à réagir.

J'ai considéré la molécule d'eau comme le centre d'une « sphère

(1) *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 458.
(2) *C. R.*, 1925, t. **181**, p 33; *Journ. de Chimie physique*, 1926, t. **23**, p. 87.

d'action » à l'intérieur de laquelle les rencontres entre les molécules d'hydrogène et de « chlorozone » sont suivies de réaction suivant :

$$Cl^3 + H^2 = 2HCl + Cl + 41 \text{ Cal.}$$

Ce terme de « sphère d'action » ne doit pas être pris dans un sens trop étroit : il représente simplement une action à distance sur le mécanisme de laquelle il me paraît encore prématuré de se prononcer.

L'action catalytique de la vapeur d'eau est au début proportionnelle au nombre de « sphères d'action ». Mais cette action catalytique doit atteindre une saturation quand le volume gazeux est tout entier rempli par les « sphères d'action » de la vapeur d'eau.

M. Norrish (1) a essayé de calculer le diamètre de la « sphère d'action » en supposant à tort que la catalyse de l'eau a atteint sa saturation à la tension de 10^{-5} mm. et son calcul lui donne la valeur de 10^{-4} cm. pour le diamètre de la « sphère d'action », 4.000 fois la valeur du diamètre de la « sphère de choc » et l'énormité de cette grandeur par rapport aux dimensions moléculaires lui paraît une raison suffisante pour repousser ma théorie d'une action à distance.

Nous avons vu qu'à la tension de 10^{-5} mm. il ne correspond nullement une saturation de la catalyse de l'eau, puisque d'après les expériences de Bodenstein, avec $0^{mm},004$ de vapeur d'eau, on observe une vitesse de formation 100 fois plus grande, sans tenir compte de l'effet retardateur de l'oxygène. L'objection de M. Norrish ne me paraît donc pas avoir grande valeur.

Est-ce au voisinage de $0^{mm},001$ que nous devons admettre cettte saturation ? comme on l'a toujours admis depuis les expériences de Bodenstein (2) dont je redonne ci-dessous les résultats :

Mélange humide ($2^{mm},3$ d'eau)

Temps	Pression hydrogène	Pression chlore	Pression du chlore disparu	$k \times 10^6$
0	348	360	»	»
2	299	311	49	219
4	261	273	87	221
7	224	236	124	207
			Moyenne	216

Mélange sec ($0^{mm},004$ d'eau)

Temps	Pression hydrogène	Pression chlore	Pression du chlore disparu	$k \times 10^6$
0	351	354	»	»
2	299	302	52	243
4	262	265	89	237
7	224	227	127	226
12	183	186	168	213
22	133	136	218	207
			Moyenne	225

(1) Meeting de la Faraday Sy à Oxford, 1 et 2 oct. 1925.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. 85, p. 319.

Ces expériences ont été faites avec une teneur d'oxygène dans le mélange gazeux de 0,08 0/0 soit une tension de 0mm,56. Si la présence de cet oxygène empêche de faire une comparaison valide entre les expériences de Coehn et celles de Bodenstein, il me semble qu'elle peut avoir des conséquences très importantes sur l'existence même du maximum que l'on a toujours admis depuis Bodenstein. Nous savons depuis Weigert (1) que le chlore provoque par sensibilisation photochimique la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène. Cette réaction a été étudiée à nouveau par MM. Norrish et Rideal (2) qui ont montré qu'elle était très appréciable. Elle est évidemment beaucoup plus lente que la formation de l'acide chlorhydrique mais en lui attribuant une vitesse mille fois plus faible, on voit que dans les deux premières minutes de l'expérience de Bodenstein avec des gaz secs, on aurait la combinaison de 0mm,05 d'oxygène donnant déjà une tension de vapeur d'eau de 0mm,1. La zone des pressions dans lesquelles Bodenstein a vérifié l'invariabilité de la vitesse de réaction est donc beaucoup plus étroite qu'on ne l'a admis jusqu'à présent.

Cette consommation d'oxygène concomitante à la formation de l'acide chlorhydrique devrait se traduire par une augmentation de la vitesse de réaction. Chapman a montré, en effet, que les vitesses initiales de combinaison de deux mélanges de même composition sont inversement proportionnelles à leur teneur en oxygène et l'on admettait depuis Bodenstein que cet effet antagoniste se conservait au cours de la réaction.

En réalité, les expériences de Bodenstein ne sont pas aussi démonstratives et l'emploi, pour le calcul des constantes de vitesse, de la formule des réactions bimoléculaires laisse plutôt apparaître une diminution ds la constante de vitesse. L'emploi de la formule exacte où la vitesse dépend de la puissance 3/2 de la concentration du chlore (et non du carré) fait au contraire apparaître un accroissement de la constante, résultant précisément selon nous de cette consommation de l'oxygène.

A quelle tension de vapeur la saturation de la catalyse par l'eau est-elle atteinte? Nous aurions besoin de nouvelles expériences, faites en l'absence rigoureuse de l'oxygène, pour le déterminer. Dans ma théorie du phénomène, il est raisonnable de penser que la « sphère d'action » ne s'étend pas au-delà du libre parcours moyen des molécules d'eau, et cela conduit à lui attribuer comme diamètre 8.10^{-6} cm. En faisant le calcul inverse de celui de M. Norrish, on trouve que les « sphères d'action » de la vapeur d'eau remplissent complètement la phase gazeuse quand la tension est de l'ordre de 0mm.1 ce qui est en accord avec ce que nous savons actuellement.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie générale).

(1) *Ann. de Phys.*, 1907, t. 24, p. 35-243.
(2) *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 767.

N° 59. — Pouvoir rotatoire et pH des complexes molybdomaliques. Quelques applications physico-chimiques de la polarimétrie; par M. E. DARMOIS.

(10.2.1926.)

I. Introduction.

Dans une série de recherches qui s'étendent sur une période de 4 années (1887-1891), Gernez a montré l'action considérable des molybdates et tungstates sur le pouvoir rotatoire des acides tartrique et malique. Dans des solutions contenant toutes une quantité constante de l'un de ces acides, on ajoute des sels tels que le molybdate d'ammoniaque ordinaire ($7MoO^3,3Am^2O$) ou le molybdate neutre de sodium (MoO^4Na^2) en quantité croissante; le pouvoir rotatoire des solutions subit des variations énormes. Il change de signe, par exemple, trois fois dans le cas de l'acide malique et du molybdate neutre de sodium, si la quantité de ce dernier sel passe de zéro à la concentration maximum réalisable. Gernez s'était borné à décrire ces variations; j'ai repris leur étude en 1920 sur l'acide malique et les molybdates et j'ai isolé dans ce cas 2 séries de complexes dérivant des 2 acides :

$$2MoO^3, C^4H^6O^5$$
$$MoO^3, 2C^4H^6O^5$$

Le premier de ces acides donne des sels dextrogyres très actifs: le deuxième, des sels lévogyres moins actifs. Dans le présent mémoire, il sera question des premiers seulement, mais les propriétés des autres sont tout à fait semblables. Ces propriétés sont même, toutes choses égales d'ailleurs, celles des nombreux corps qu'on obtient en remplaçant l'acide malique par n'importe quel acide-alcool α (lactique, α-oxybutyrique, etc....) ou même par un polyalcool (mannite) ou certains polyphénols. De même l'acide molybdique peut être remplacé par beaucoup d'oxydes analogues : acide tungstique, acide uranique, acide antimonieux, etc... Pour l'intelligence de ce qui suit, nous rappellerons quelques résultats ayant déjà fait l'objet de publications antérieures (1), (2).

II. Neutralisation du mélange dimolybdique. Dimolybdolamates.

L'acide molybdique utilisé est l'acide jaune soluble $MoO^3.2H^2O$, préparé par la méthode de Rosenheim. On obtient facilement avec cet acide des solutions renfermant $0^{mol},25$ au litre; ces solutions se

(1) E. Darmois, *J. de Phys.*, 1923, p. 49. Ce mémoire renferme une bibliographie des travaux antérieurs.
(2) A. Honnelaître, *Ann. Chim.*, 1925, p. 5.
On trouvera dans ce mémoire des détails sur la mesure de pH à l'aide de l'électrode à quinhydrone.

titrent à la phtaléine. La courbe de neutralisation de cet acide est reproduite sur la ligure 1 (en traits pleins) pour une solution 0,2N; les ordonnées représentent les p_H; les abscisses, les quantités de soude évaluées en fraction de la soude totale nécessaire à la neutralisation. La courbe possède un point d'inflexion à tangente très inclinée vers $x = 0{,}25$-$0{,}27$ et un autre à tangente peu inclinée pour de grandes valeurs de x. Le premier partage la courbe en deux parties très distinctes. La neutralisation ressemble avant 0,25 à celle d'un acide assez fort qui aurait un sel acide vers $x = 0{,}25$; après cette valeur, la courbe est celle d'un acide faible. L'acide

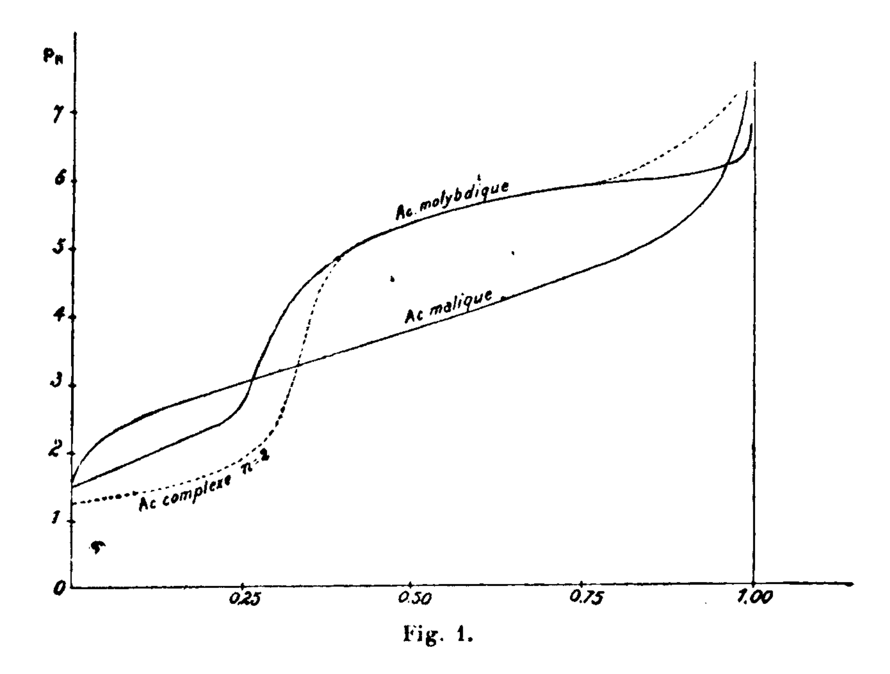


Fig. 1.

molybdique semblerait donc posséder une fouction acide fort sur quatre. Dans les solutions fortement acides, il aurait une formule analogue à $(4\,MoO^3, H^2O)^p$. Nous trouverons plus loin quelques faits qui viennent à l'appui de cette formule. Au contraire, rien n'indique sur la courbe l'existence du paramolybdate de sodium pourtant bien cristallisé $(7\,MoO^3 . 3\,Na^2O)$.

L'acide malique employé est cristallisé; sa courbe de neutralisation, pour une solution 0,2N, est représentée aussi fig. 1; c'est celle d'un acide faible.

Le mélange $2\,MoO^3, C^4H^6O^5$ est réalisé avec des quantités calculées de solutions des deux acides. La courbe de neutralisation es celle que la fig. 1 représente en pointillé. Pour la rendre comparable aux précédentes, l'acidité totale neutralisable à la soude est aussi 0,2N. La neutralisation ressemble à celle de l'acide molybdique avec ses deux portions : acide fort et acide faible. Le premier point d'inflexion est mieux marqué, vers $x = 0{,}33$ et sa tan-

gente est plus inclinée que pour MoO^3 ; il s'agit, au moins au début, d'un acide plus fort que les deux autres. Mais c'est à peu près le seul renseignement que donne l'étude de la concentration eu ions H. Celle du pouvoir rotatoire fournit des résultats beaucoup plus complets.

On mesure le pouvoir rotatoire de solutions contenant toutes, dans le même volume, la même quantité du mélange acide et des quantités croissantes de soude; la rotation mesurée α augmente d'abord, passe par uu maximum et décroît ensuite très rapidement. La figure 2 représente les variations de la quantité $[\alpha]_J$ qu'on obtient en divisant la rotation sous 1 dm. (pour la raie jaune du

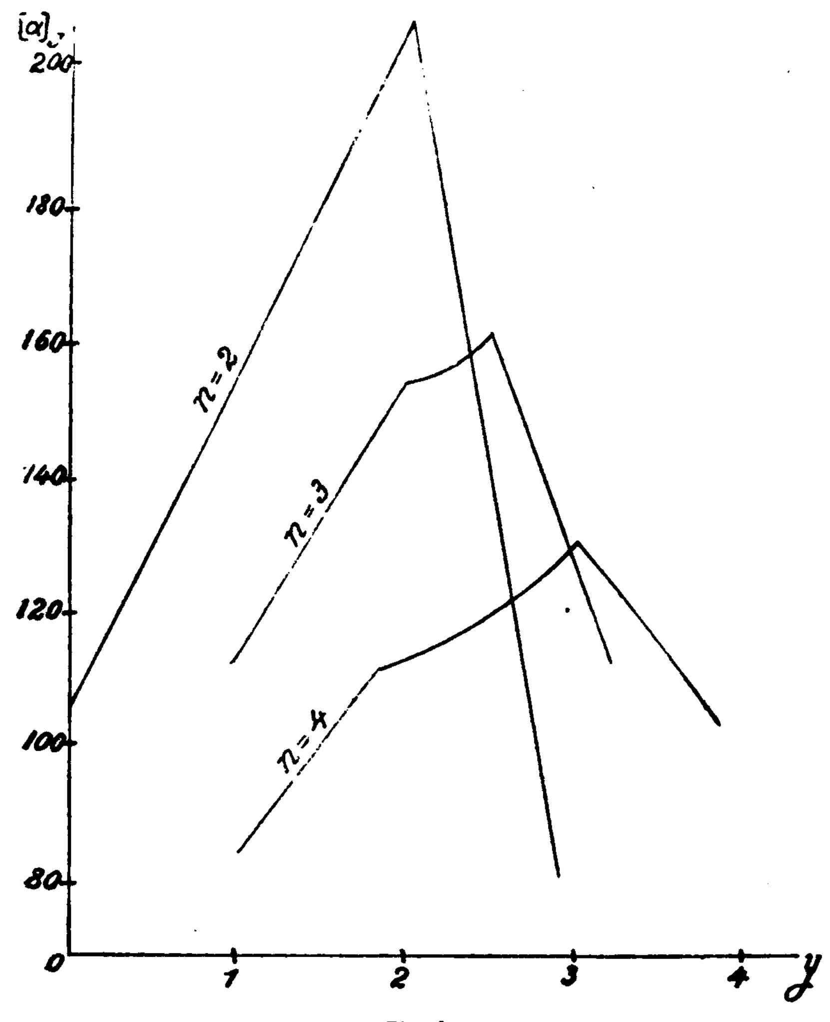


Fig. 2.

mercure) par la somme des poids de l'acide complexe et de la soude en solution. La courbe de l'acide complexe $2MoO^3.C^4H^6O^5$ est celle qui est marquée $n=2$. L'abscisse y représente le nombre de molécules de soude pour 1 molécule d'acide malique. La cassure très nette de la courbe correspond à $y=2$, donc à l'inflexion de la courbe de neutralisation; la composition du corps dissous est à ce moment $2MoO^3,C^4H^4O^5Na^2$. Ce sel est cristallisable, c'est le sel de sodium fortement dextrogyre de l'acide complexe dimolybdomalique. On voit que l'étude polarimétrique fournit la composition même du sel complexe.

Les résultats précédents, extraits des publications citées plus haut, ont été étendus à une base quelconque. Pour mettre hors de doute l'existence de ces sels, j'ai étudié (3) la neutralisation par toute une série de bases minérales et organiques : lithine, ammoniaque, potasse, baryte, chaux, hydrates de cuivre et de nickel, méthylamine, diéthylamine, aniline, *p*-toluidine, etc. Pour toutes ces bases, la neutralisation ressemble exactement à la neutralisation par la soude. Nous n'avons rencontré de difficultés que pour les bases secondaires et tertiaires à chaîne fermée qui donnent des composés trop peu solubles. Nous avons réussi à isoler à l'état cristallisé, les sels de Li, Am, K, Ba, Ca; ceux de cuivre, de nickel n'ont pu être obtenus cristallisés jusqu'ici. Parmi les bases organiques, la méthylamine, la diéthylamine, l'aniline et la *p*-toluidine ont donné des sels bien cristallisés. On purifie tous ces sels par une série de cristallisations dans l'eau; certains supportent l'ébullition sans décomposition (Na, Am); pour d'autres il y a formation à chaud de molybdates acides peu solubles (K, Ba). Les sels les plus faciles à purifier sont les sels peu solubles (Ba, aniline); le sel d'Am peut être obtenu très pur par cristallisation troublée; la solubilité de certains de ces sels dépasse 50 gr. dans 100 cc. (Na, Ca, Li). Le sel de Li est même soluble dans l'alcool à 96° d'où il recristallise avec le même nombre de molécules d'eau que dans l'eau distillée. Certains de ces sels sont cristallisés en échantillons assez gros pour qu'on ait pu, non seulement déterminer leurs constantes cristallographiques ordinaires (angles, indices), mais prouver qu'ils possèdent à l'état cristallisé un pouvoir rotatoire considérable (4).

Le pouvoir rotatoire spécifique de tous ces sels varie avec la concentration; en solution concentrée, la variation est assez lente; elle est très rapide en solution étendue où le pouvoir rotatoire diminue. Le tableau I donne les variations avec la concentration de $(\alpha)_V$ (pouvoir rotatoire spécifique pour la raie verte du mercure $\lambda=5460$ Å), pour les sels d'Am et de Ca. Les variations sont analogues pour tous les autres sels; on ne peut toutefois les suivre très loin vers les fortes concentrations pour les sels de Ba et des bases aromatiques, peu solubles.

Par des mesures cryoscopiques dans le sel de Glauber fondu

(3) En collaboration avec M. P. Gabiano.
(4) L. Longchambon, Thèse de minéralogie, Paris, 1923.

TABLEAU I.

Sel d'Am (Température 20°).

C.......	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	1
(α)v......	62,5	113	153	180	212	224,0	237,0
C.......	2	5	10	20	30	40	
(α)v......	243,5	250,3	253,8	255,5	256,0	256,5	

Sel de Ca (Température 20°).

C.......	1	2,01	5,04	10,1	20,15	30,25	49,80
(α)v......	181	191,5	198,3	200,0	201,8	202,8	204,6

($SO^4Na^2,10H^2O$), nous avons pu établir (5) que le sel de Na répondait à la formule double $4MoO^3,2C^4H^4O^5Na^2,nH^2O$. Dans l'eau, la cryoscopie indique un poids moléculaire beaucoup plus faible (de l'ordre de 200-250), donc une ionisation considérable. Les sels en question, au moins ceux des bases minérales, seraient des électrolytes forts. Leur formule est analogue à celle du sel de Na. Le tableau II donne les valeurs de n (eau de cristallisation).

TABLEAU II.

Sel......	Li	Am	Na	K	Ca	Ba	Aniline
n........	12	5	9	5	18	12	1

Possédant une série des sels du même acide complexe actif, il était indiqué de comparer leurs pouvoirs rotatoires moléculaires. Le poids moléculaire est déterminé par dosage de l'acide molybdique (6) et de l'eau de cristallisation; si le sel est partiellement effleuri (Ca, Li), on en tient compte par une correction facile à imaginer. On a vu ci-dessus qu'en solution étendue, [α] est fortement diminué; nos complexes sont certainement décomposés. Or,

(5) E. DARMOIS et J. PÉRIN, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 762.

(6) On titre à la soude en présence de phtaléine; le virage a lieu après achèvement de la réaction :

$$4MoO^3.2C^4H^4O^5Na^2 + 8NaOH = 2C^4H^4O^5Na^2 + 4MoO^4Na^2.$$

Le procédé est valable pour toutes les bases, sauf pour l'ammoniaque qu'on dose directement.

pour le calcul du pouvoir rotatoire moléculaire, on utilise généralement les pouvoirs rotatoires spécifiques pour des solutions étendues, sous prétexte que c'est dans ces solutions que l'ionisation est complète. Pour effectuer les comparaisons, nous avons tracé la courbe des $[M]_V$ en fonction des concentrations moléculaires (C/M). Les courbes des différents sels sont extrêmement voisines les unes des autres. Le tableau III donne, pour quelques valeurs de la concentration moléculaire les valeurs de $[M]_V$ interpolées sur ces courbes. Du moment que $[\alpha]_V$ varie peu en solution concentrée, c'est en solution concentrée qu'on a des chances d'avoir le vrai pouvoir rotatoire des sels. On voit sur le tableau III que $[M]_V$ est presque le même pour tous les sels aux concentrations correspondantes et qu'aux concentrations élevées en particulier, pour les sels très solubles (Li, Am, Na, Ca), la valeur de $[M]_V$ est la même aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU III.

Sel	$(M)_V$ pour $\frac{C}{M} \cdot 10^3$ égal à							
	0,5	1	1,5	2	5	10	20	40
Li..........	»	2350	»	2430	2485	2520	2532	2545
Am	2245	2380	»	2435	2505	2542	2560	2570
Na..........	»	2340	»	2415	2490	2535	2555	2560
K..........	»	2380	»	2435	2505	2535	2550	2560
Ca..........	»	2310	»	2405	2475	2500	2520	2550
Ba....... ...	2220	2330	2390	2415	2480	»	»	»
Aniline.....	2250	2350	2405	»	»	»	»	»

La loi d'Oudemans (constance de la rotation moléculaire) se vérifie assez bien pour toute la série.

Quelle que soit la base, même si elle est faible (ammoniaque, aniline), le pouvoir rotatoire moléculaire est le même, il caractérise l'anion $[4MoO^3,2C^4H^4O^5]^{----}$. On doit en conclure que tous ces sels, même ceux des bases faibles, sont en solution concentrée dans un état d'ionisation analogue; on admet assez généralement maintenant que la décomposition en ions est complète.

On peut vérifier de même que la dispersion rotatoire de ces sels est la même. Ces mesures sont un peu plus précises que les mesures de la valeur absolue du pouvoir rotatoire. Nous avons déterminé, pour les concentrations 30, 40 ou 50 suivant les solubilités, les rapports de dispersion $\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$ et $\frac{[\alpha]_I}{[\alpha]_J}$ où I et J sont les deux raies indigo ($\lambda = 4358$ Å) et jaune du mercure (5780 Å). Pour tous les sels étudiés ces rapports sont respectivement 1,161 ($\pm 0,001$) et

2,274 ($\pm$0,002); ils sont également caractéristiques de l'anion ci-dessus. Ils varient fort peu avec la concentration et sont pratiquement les mêmes, aux erreurs près, pour $C = 2$ et pour $C = 40$.

La *température* agit nettement sur le pouvoir rotatoire de ces complexes. On peut suivre les variations de $[\alpha]$ dans un domaine de température assez étendu pour ceux qui ne donnent lieu à aucun phénomène accessoire tel que précipitation de sels acides (Ba. K) ou volatilisation de la base (aniline). Le pouvoir rotatoire diminue quand la température augmente. Nous donnons dans le tableau IV quelques mesures sur 2 solutions du sel d'Am dont les concentrations à la température ordinaire sont respectivement 2 et 10. Les mesures ont été faites sous 3 dm; les températures sont exactes à 0°,5 près. Les densités indiquées sont celles de la solution à $t°$.

TABLEAU IV.

a) Solution à concentration $C_{20°} = 2,00$.

t	d_t	c_t	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	$\frac{(\alpha)_I}{(\alpha)_J}$
20	1,010	2,00	209,6	243,2	478,1	2,281
43	1,0038	1,987	197,8	229,5	451,2	2,281
64	0,9942	1,969	172,7	200,4	394,0	2,296
83,5	0,9636	1,909	144,2	166,9	330,5	2,292

b) Solution à concentration $C_{16°,5} = 10,00$.

t	d_t	c_t	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	$\frac{(\alpha)_I}{(\alpha)_J}$
16,5	1,0571	10,00	218,5	253,5	497,3	2,275
59	1,0408	9,846	206,7	240,0	464,7	2,262
86	1,0256	9,702	182,4	211,9	413,6	2,266

Le coefficient moyen de température $\frac{1}{[\alpha]_{20}} \frac{\Delta[\alpha]}{\Delta t}$, entre 20° et 80°, pour $[\alpha]_V$, est environ 0,0047 pour la 1re solution et 0,0024 pour la 2e. On voit que la variation reste en somme assez faible, mais qu'elle est plus forte pour la solution la plus étendue. Ce fait est d'accord avec une hydrolyse partielle du complexe, hydrolyse plus importante aux températures élevées. La dispersion est pour ainsi dire constante. L'hydrolyse doit scinder le sel en acide molybdique (ou molybdate d'Am) et malate d'Am (neutre ou acide), à pouvoir rotatoire très faible. La même hydrolyse explique la variation du pouvoir rotatoire avec la concentration.

III. Existence d'un p_H de stabilité maximum.

Nous nous occuperons dorénavant du sel d'ammonium, le plus facile à obtenir à l'état pur. Le sel cristallisé a la composition correspondant au maximum du pouvoir rotatoire et la courbe $[\alpha] = f(y)$, très sensiblement droite vers la cassure, ne montre en tout cas aucune autre singularité entre le mélange acide et le sel. Si on arrête la neutralisation à moitié, on ne peut isoler de sel plus acide; avant la rotation maximum, la solution est donc un mélange de l'acide complexe et du sel. L'acide complexe lui-même est incristallisable (Cf. Honnelaître, *loc. cit.*): ses solutions contiennent en réalité un mélange de corps dextrogyres et lévogyres en équilibre. Cet équilibre est déplacé en faveur des sels droits par addition d'une base; la composition exacte de la solution acide est d'ailleurs indifférente pour les applications qui suivent.

Après la rotation maximum, si on laisse cristalliser la solution, on obtient, à côté du sel complexe, des cristaux de paramolybdate d'Am (molybdate ordinaire). Le complexe a donc été décomposé par un excès de base et il présente un maximum de stabilité pour un certain p_H. Ce résultat se traduit par une courbe (non représentée) relative à la neutralisation du mélange 0,2N. Les abscisses sont les p_H mesurés, les ordonnées les pouvoirs rotatoires spécifiques calculés comme il a été indiqué à propos de la figure 2. Nous donnons dans le tableau V quelques-uns des nombres qui ont servi à construire cette courbe, avec la composition de la solution correspondante.

Tableau V.

20 cc. solut. renferment. { 1,30/1000 mol. MoO^3 ; 0,65/1000 mol. $C^4H^6O^5$ } z/1000 mol. NH^3.

z	0	0,412	0,824	1,030	1,236	1,304	1,442	1,648	2,06	2,58
$(\alpha)_V$	125,5	166,3	208,1	232,0	256,3	259,0	201,7	166,3	106,4	31,4
p_H	1,30	1,49	1,77	2,04	2,87	3,60	4,74	5,27	5,50	5,80

IV. Action des acides sur les dimolybdates. Applications diverses.

Le sel complexe ayant un p_H de stabilité maximum, il était certain que tous les acides et toutes les bases devaient le décomposer. Nous avons étudié avec quelques détails ces diverses actions, dans le but de voir si elles ne pourraient servir à une mesure de l'acidité. Nous indiquerons dans ce mémoire ce qui se rapporte à l'action des acides. Les résultats obtenus ne sont pas tout à fait généraux;

mais, dans l'action de chaque groupe d'acides, nous avons trouvé quelques applications assez curieuses. L'action des acides est très différente suivant qu'ils sont ou non susceptibles de donner en solution des complexes avec MoO^3.

a) *Acides ne donnant pas en solution de complexes avec MoO^3.*

Description du phénomène. Classement des acides. — Ce premier cas est celui de HCl, NO^3H, SO^4H^2 et de la majorité des acides organiques. Nous prenons comme exemple HCl. Un poids déterminé du sel d'Am est mis en solution avec des quantités croissantes d'HCl, sous un volume constant; on mesure la rotation sous 2 dm. pour la raie verte du mercure. La rotation décroît rapidement, change de signe et devient finalemeut constante. On mesure en même temps la dispersion rotatoire $\frac{\alpha_I}{\alpha_J}$ (I et J, raies indigo et jaune du mercure); la dispersion du sel initial est 2,27; la dispersion finale est 2,17. Les valeurs de α_V sont indiquées dans le tableau VI qui se rapporte à 1 gr. du sel dans 50 cc. (C = 2) :

TABLEAU VI.

HCl (1/1000)..	0	0,25	0,50	1,0	2	2,38	2,96
α_V^{2dm}	9,65	9,19	8,79	8,03	6,82	6,40	6,04
HCl (1/1000)..	4,76	5,92	8,88	19,04	26,2	38,0	45,0
α_V^{2dm}	4,40	3,52	1,81	0,11	—0,39	—0,42	—0,42

La décroissance de α_V ne dépend pas seulement du rapport de HCl au sel complexe, mais aussi de la concentration du mélange. On s'en aperçoit en utilisant, dans 50 cc., des poids de sel supérieurs à 1 gr. Les 3 courbes marquées HCl de la figure 3 représentent la variation de $[\alpha]_J$ (J, raie jaune du mercure) pour les concentrations initiales 2, 10 et 20 du sel d'Am. Les abscisses de ces courbes sont des 1/1000 de mol. d'acide pour 1 gr. de sel. Les ordonnées sont obtenues en divisant la rotation sous un dm. par la concentration du sel. L'ordonnée initiale est ainsi le pouvoir rotatoire spécifique du sel pur; comme nous l'avons vu plus haut, ce pouvoir rotatoire n'est pas tout à fait le même pour les trois concentrations. On voit sur ces courbes que l'état final à rotation constante est obtenu en solution concentrée avec des quantités d'HCl relativement plus faibles.

Le tableau VII indique quelques valeurs pour la concentration 20 du sel; les quantités d'HCl y sont rapportées à 1 gr. de celui-ci;

les rotations α_v sont calculées sous 2 cm. pour les rendre comparables à celles du tableau VI.

TABLEAU VII.

HCl....	0	0,757	1,515	3,03	6,06	9,09	10,6	12,12
α_v......	10,08	7,85	6,08	3,14	0,16	—0,57	—0,62	—0,62

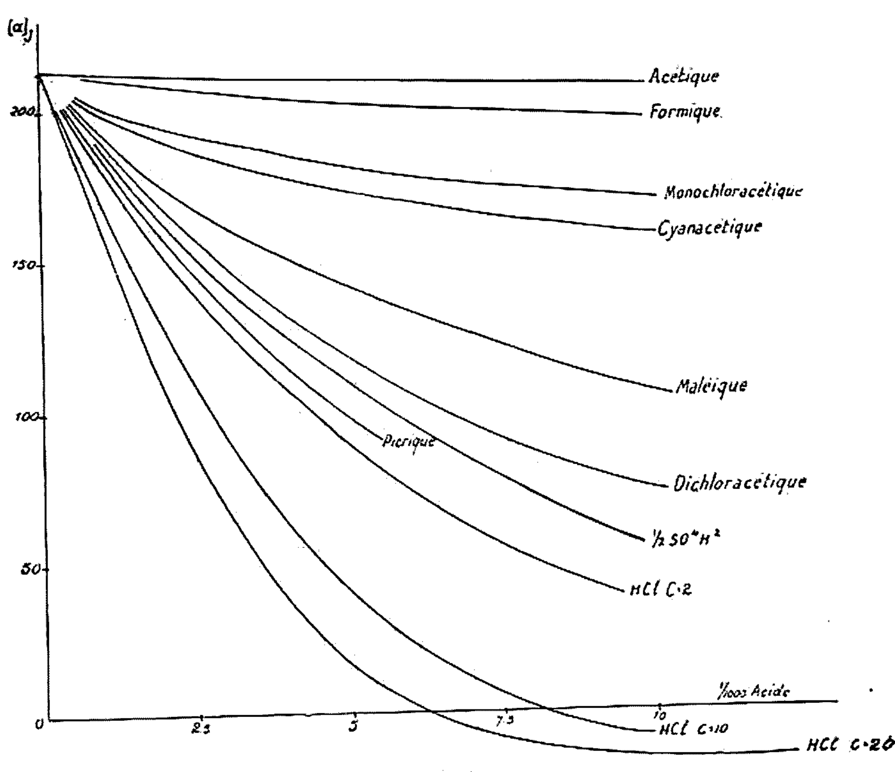


Fig. 3.

Pour éliminer autant que possible cet effet de concentration, nous avons, dans ce qui suit, utilisé la concentration fixe de 1 gr. pour 50 cc. Si on répète dans ces conditions pour différents acides les mesures effectuées pour HCl, on s'aperçoit que les résultats obtenus varient considérablement d'un acide à l'autre et qu'ils sont en rapport très net avec *la force de l'acide*. Nous avons étudié ainsi des acides de force très variable.

Acides inorganiques : chlorhydrique, azotique, sulfurique.

Acides organiques : acétique, formique, monochloracétique, cyanacétique, maléique, dichloracétique, trichloracétique, picrique,

Nous ne reproduisons pas tous les tableaux de nombres correspondants; on retrouvera quelques-uns de ces nombres plus loin.

Les courbes de la figure 3 montrent cette action très différente des divers acides ; leur ordonnée est le pouvoir rotatoire calculé comme pour HCl, leur abscisse le nombre de millimolécules pour 1 gr. du sel (sauf pour l'acide sulfurique, bibasique, à fonctions acides très semblables où nous avons porté en abscisses le nombre de milliéquivalents). L'acide nitrique donne une courbe exactement superposable à celle de l'acide chlorhydrique. A concentration équivalente égale, l'acide sulfurique produit un effet un peu moindre. La figure ne renferme pas la courbe de l'acide trichloracétique, qui se trouve légèrement au-dessous de celle de l'acide picrique. L'examen des tableaux de nombres montre que, pour obtenir une même diminution du pouvoir rotatoire, il faut des quantités très différentes des divers acides. Par exemple, pour réduire la rotation aux 92/100 de sa valeur initale, on doit employer, pour 1 gr. de sel, environ :

44/1000 de $CH^3.CO^2H$
1/1000 de $CH^2Cl.CO^2H$
0,15/1000 de $CHCl^2.CO^2H$
0,30/1000 de $CCl^3.CO^2H$

Ces résultats peuvent être présentés d'une autre manière. Pour les acides organiques, les mesures de conductibilité ont permis de montrer que, au moins dans un certain domaine de concentration, la loi de dilution d'Ostwald s'applique; la constante K de la formule d'Ostwald donne alors une idée de la force de l'acide. Nous avons réuni dans le tableau VIII les valeurs de K pour divers acides (à 25°) et les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_J$ observés pour l'addition de 2,5/1000 et 5/1000 d'acide. La quantité p_K est, conformément à une notation assez employée, égale à $-\log_{10}\frac{1}{K}$. Pour les acides succinique et maléique, bibasiques, on a choisi pour K la première constante de dissociation.

TABLEAU VIII.

Acides	K	p_K	$(\alpha)_J^{2,5/1000}$	$(\alpha)_J^{5/1000}$
Acétique (A)...........	$1,8.10^{-5}$	4,74	»	204,0
Succinique (S)..........	$6,6.10^{-5}$	4,18	203,5	»
Formique (F)...........	$2,14.10^{-4}$	3,67	201,0	195,3
Salicylique (SI).........	1.10^{-3}	3,00	194,0	»
Monochloracétique (Cl).	$1,55.10^{-3}$	2,81	189,2	176,0
Cyanacétique (CN)......	$3,7.10^{-3}$	2,41	183,0	167,0
Maléique (M)...........	$1,7.10^{-2}$	1,77	162,0	138,2
Dichloracétique (Cl^2)....	5.10^{-2}	1,30	153,8	115,0
Picrique (P)............	$1,6.10^{-1}$ (?)	0,80	141,0	95,5
Trichloracétique (Cl^3)...	2.10^{-1}	0,70	»	92,8

Les courbes de la figure 4 représentent les $[\alpha]_J$ pour 2,5 et 5/1000 en fonction du p_K de l'acide; la ligne pointillée horizontale correspond au pouvoir rotatoire du sel pur : 208,6. On voit que ces courbes ont une allure très régulière et que les points s'y groupent convenablement. On doit tenir compte du fait que la constante d'affinité ne vaut que pour des domaines de concentration quelquefois éloignés de celui où nous opérons ici et, qu'au surplus, certaines de ces constantes ne sont connues qu'avec une approximation très grossière. Ces courbes peuvent servir en tout cas à donner de suite une valeur approchée de la constante d'affinité d'un acide, à l'aide d'une simple mesure de pouvoir rotatoire.

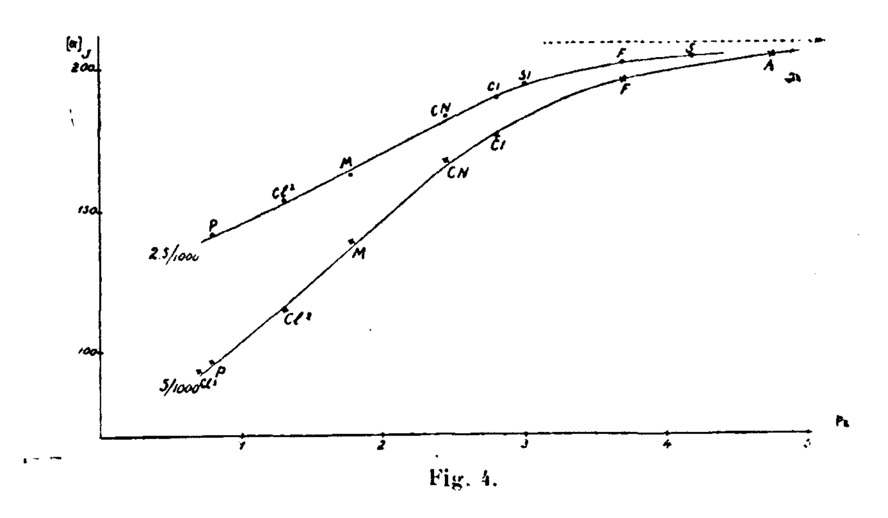


Fig. 4.

Explication de l'action des acides. Relation entre $[\alpha]$ et p_H. Les acides forts (HCl, NO^3H, etc...) permettent de réaliser facilement une rotation gauche constante, indépendante de l'addition ultérieure d'acide. L'état final ainsi obtenu doit correspondre à un composé actif non décomposable par les acides. Il ne peut s'agir de l'acide malique dont la rotation, en présence de quantités suffisantes d'acide, est dextrogyre. La dispersion 2,17 obtenue est celle des complexes gauches dérivant de $MoO^3,2C^4H^6O^5$; on doit supposer que c'est ce dernier acide complexe qui existe dans les solutions très acides; il ne serait stable qu'en présence d'un excès assez grand d'acide. Les rotations intermédiaires doivent correspondre à la présence d'un mélange des 2 acides complexes $2MoO^3,2C^4H^6O^5$ et $MoO^3,2C^4H^6O^5$, en équilibre grâce à une réaction du genre :

(1) $$4MoO^3, 2C^4H^6O^5 \rightleftarrows 3MoO^3 + MoO^3, 2C^4H^6O^5$$

Dans le travail déjà cité (2), on verra que le mélange acide dimolybdomalique possède un pouvoir rotatoire très variable avec la concentration, plus faible en solution concentrée. On explique

ainsi que, en solution concentrée, l'effet d'un acide sur le pouvoir rotatoire du sel d'Am soit plus grand, puisque le composé apparu possède un pouvoir rotatoire plus faible. L'action d'un acide serait donc schématisée suivant la réaction suivante :

$$(2)\quad [4\,MoO^3\; 2C^4H^4O^5]Am^4 + 4\,XH \rightleftarrows [4\,MoO^3,\; 2C^4H^4O^5]H^4 + 4\,XAm$$

l'acide complexe subissant ensuite la décomposition (1).

A chaque valeur du pouvoir rotatoire du mélange sel-acide correspond un déplacement des équilibres (1) et (2). On peut vérifier que la relation entre le pouvoir rotatoire et la concentration en ions H est à peu près indépendante de la nature de l'acide ajouté. C'est ce que montre la courbe inférieure de la figure 5 construite

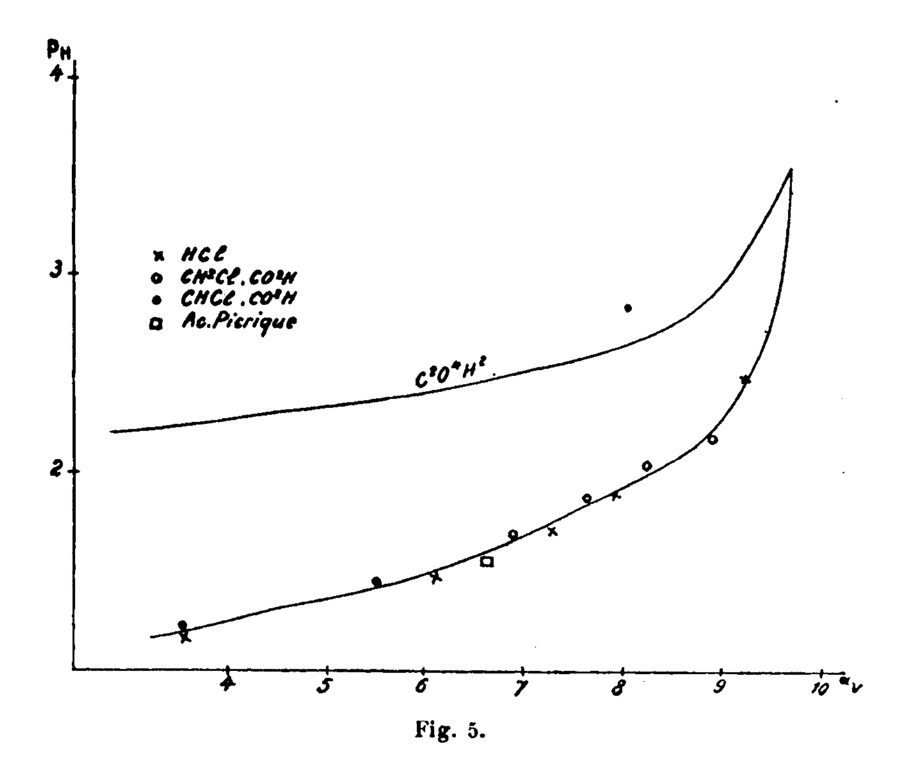


Fig. 5.

avec les α_V et p_H mesurés pour HCl, $CH^2Cl.CO^2H$, $CHCl^2.CO^2H$, l'acide picrique. Les valeurs de $[\alpha]$ et p_H utilisées pour construire cette courbe sont empruntées au tableau IX ; on a indiqué l'acide employé avec la quantité entre parenthèses (en 1/1000).

L'équilibre final obtenu par addition d'un acide est d'ailleurs assez éloigné, soit de l'équilibre initial du sel soit de la concentration en ions H qu'on réaliserait avec l'acide seul, sans addition du sel complexe.

TABLEAU IX.

Acide	α_V^{2dm}	p_H	Acide	α_V^{2dm}	p_H
Sel pur...........	9,63	3,58	Picrique (2,5).....	6,52	1,595
HCl (0,3).........	9,175	2,48	HCl (2,38)........	6,52	1,60
$CH^2Cl.CO^2H$ (2,5).	8,81	2,18	— (2,97)........	6,04	1,50
— (5)...	8,17	2,04	$CHCl^2.CO^2H$ (5)..	5,43	1,43
HCl (1,19).......	7,86	1,905	— (10).	3,47	1,205
$CH^2Cl.CO^2H$ (10)..	7,58	1,87	HCl (5,94)........	3,51	1,17
HCl (1,785).......	7,21	1,73			

C'est ce que montrent les quelques nombres des tableaux X et XI qui se rapportent à l'action de HCl et $CH^2Cl.CO^2H$; la quantité $[H^+]$ désigne dans ces tableaux la concentration en ions-gr. H^+ par litre.

TABLEAU X.

x/1000 HCl sans sel (S. S.) ou avec 1 gr. de sel (A. S.) dans 50 cc.

x		p_H	$[H^+]$
5..	S.S..	2,01	$9,9.10^{-3}$
	A.S..	2,28	5,25 —
10.	S.S..	1,71	19,5 —
	A.S..	1,923	12,0 —
20.	S.S..	1,45	35,5 —
	A.S..	1,67	21,5 —

TABLEAU XI.

x/1000 $CH^2Cl.CO^2H$ sans sel (S.S.) ou avec 1 gr. de sel (A. S.) dans 50 cc.

x		p_H	$[H^+]$
2,5	S.S..	2.085	$8,23.10^{-3}$
	A.S..	2,18	6,61 —
5..	S.S..	1,903	12,5 —
	A.S..	2,038	9,18 —
10.	S.S..	1,76	17,4 —
	A.S..	1,87	13,5 —

On peut, jusqu'à un certain point, dans tout ce qui précède, comparer le sel complexe à une sorte d'indicateur qui donne, grâce à son pouvoir rotatoire, la concentration en ions H^+ de la solution; il faut se rappeler toutefois que cette concentration n'est pas celle qui existerait dans l'acide pur. Nous signalerons cependant encore que, dans le cas de l'acide monochloracétique, la diminution de pouvoir rotatoire est presque exactement proportionnelle, dans toute l'étendue des mesures, à la concentration en ions H^+ calculée pour l'acide pur à l'aide de la constante d'Ostwald, comme le

montrent les nombres du tableau XII ; δ désigne le degré de dissociation déduit de la loi d'Ostwald :

TABLEAU XII.

Acide total dans 50 cc.	Dilution (en l.)	δ (calc.)	$[H^+] . 10^3$ dans 50 cc.	$\Delta[\alpha]$ (expér.)	$\Delta[\alpha] : [H^+] . 10^3$
$0,2.10^{-3}$...	250	0,458	0,0916	5	54,5
0,5 — ...	100	0,315	0,161	10	62
1 — ...	50	0,242	0,242	15	62
2 — ...	25	0,1785	0,357	23	64,5
4 — ...	12,5	0,130	0,520	32	61,5
10 — ...	5	0,084	0,810	53	63,0
20 — ...	2,5	0,061	1,22	74	61,3
30 — ...	1,66	0,051	1,53	95	62,0

Il se trouve que, précisément, l'acide monochloracétique obéit dans tout l'intervalle étudié à la loi de dilution d'Ostwald. Si, d'autre part, on se fixe la dilution 10, correspondant à 5/1000 de molécule d'acide dans 50 cc., la formule d'Ostwald s'écrit alors :

$$K = \frac{\delta^2}{10(1 - \delta)}$$

ou :

$$p_K = 1 + \log_{10} \frac{1 - \delta}{\delta^2}$$

Les valeurs p_K calculées par cette dernière formule pour différentes valeurs de δ sont consignées dans le tableau XIII :

TABLEAU XIII.

δ........	0	0,001	0,0031	0,01	0,031	0,1
p_K......0	8	7	6	5	3,99	2,954
δ........	0,2	0,314	0,5	0,75	0,90	0,95
p_K......	2,301	1,839	1,301	0,643	0,0915	−0,2565

La courbe des δ en fonction de p_K a tout à fait la forme des courbes de la figure 4, en supposant que celles-ci deviennent finalement asymptotes du côté gauche à l'axe des p_K. δ est, à un facteur constant près, la concentration en ions $[H^+]$; on retrouve ainsi, au moins qualitativement, le résultat obtenu pour l'acide monochloracétique.

Une dernière remarque au sujet des acides inorganiques : On

admet que la loi de dilution d'Ostwald ne leur est pas applicable (7), un calcul du genre du précédent devrait utiliser les δ tirés directement de l'étude des conductibilités. Si on fait ce calcul, on trouve que l'action de ces acides, pour un $[H^+]$ donné, est inférieure à celle de $CH^2Cl.CO^2H$, ce qui semblerait indiquer que leur concentration en ions H^+ est inférieure à celle qui est ainsi calculée. On sait que plusieurs auteurs, Ghosh en particulier, ont trouvé des résultats analogues par d'autres voies.

Recherche de traces d'un acide fort dans un acide faible. — Une application intéressante des résultats précédents a été faite à la recherche de faibles quantités d'acide sulfurique dans le vinaigre. MM. Kling et Lassieur ont donné une solution de ce problème à l'aide de mesures de p_H (8). On peut utiliser comme indicateur de p_H notre sel complexe d'Am. Nous avons eu l'occasion d'étudier un vinaigre garanti pur; son acidité totale titrait 1,15 mol./litre. Nous avons d'autre part réalisé un acide acétique étendu au titre 1,10 et préparé 3 solutions de 1 gr. de sel d'Am dans 50 cc. en complétant : 1° avec l'eau, 2° avec l'acide étendu, 3° avec le vinaigre. Les mesures de α_V^{2dm} pour les 3 liquides ont donné :

Sel pur	9°63			
Acide......	8,80	$\Delta\alpha$ acide.......	0°83	0,83/1,10 = 0,755
Vinaigre...	8,67	$\Delta\alpha$ vinaigre....	0,96	0,96/1,15 = 0,825

Le vinaigre est un peu plus actif qu'il ne devrait être si c'était de l'acide acétique pur. Toutefois, si on ajoute, dans une 1° solution 0,6/1000 SO^4H^2 à 57,5/1000 de $C^2H^4O^2$, soit environ 100 fois moins d'acide sulfurique que d'acide acétique, on obtient un abaissement supplémentaire de 1°,12. On peut admettre, avec les polarimètres actuels, que l'on mesure facilement 0°,05, soit 22 fois moins. Cette rotation correspondrait à $\frac{0,6}{22000}$ mol. SO^4H^2 dans 50 cc., soit environ 0,55/1000 mol. SO^4H^2 dans un litre. Le procédé permet donc d'apprécier facilement 5 cg. d'acide sulfurique dans un litre de vinaigre; pour le rendre plus sensible, il suffit d'observer sous une longueur plus grande. Si on se reporte aux chiffres donnés ci-dessus, la rotation de 0°,05 est à peu près la différence présentée par le vinaigre étudié et l'acide acétique étendu. Si ce vinaigre contenait donc une impureté analogue à SO^4H^2, on voit qu'en tout cas sa proportion était très faible.

Usage des sels complexes comme indicateurs de neutralisation. — On peut tirer également de ce qui précède une autre application. Le sel possède un $[\alpha]$ maximum pour un p_H donné; nous venons de voir que l'addition d'HCl diminue le pouvoir rotatoire. Si on part d'une solution contenant 1 gr. de sel et 5/1000 HCl par exemple et

(7) Certains auteurs ont, par des procédés détournés, déterminé la constante d'affinité de HCl et NO^3H; pour les dilutions supérieures à 100 l., les deux acides auraient la même constante : 0,85 environ (Cf., P. Bogdan, *Zeit. Elektroch.*, 1907, n° 35).

(8) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 165.

qu'on lui ajoute petit à petit de la soude, on constate que le pouvoir rotatoire augmente, qu'il reprend des valeurs considérables. Au moment où l'on a ajouté environ 5/1000 NaOH, le pouvoir rotatoire s'effondre de nouveau. Nous avons mesuré les α et p_H pour des solutions contenant 0gr,4 de sel, 5,985/1000 HCl et des quantités croissantes de NaOH dans 20 cc. Le tableau XIV donne les α et p_H des solutions en fonction de la quantité de HCl non neutralisée (les valeurs négatives indiquent des 1/1000 de NaOH libre). On a ramené les quantités d'HCl à 1 gr. de sel daus 50 cc. :

TABLEAU XIV.

HCl libre......	13,45	12,075	9,31	6,55	3,79
α_V^{2dm}	0,92	1,17	2,08	3,60	5,93
p_H	0,755	0,805	0,93	1,10	1,34
HCl libre.......	1,025	0,462	0,187	0,037	— 0,09
α_V^{2dm}	8,56	9,18	9,53	9,545	9,33
p_H	1,92	2,395	2,99	3,895	4,14
HCl libre.......	— 0,162	— 0,287	— 0,637	— 1,212	— 1,74
α_V^{2dm}	8,92	8,25	7,46	6,02	4,74
p_H	4,51	4,77	4,97	5,20	5,35

Sur la figure 6, on a représenté à la fois la marche de α_V (échelle 1/2) et celle des p_H. Pour ceux-ci, on constate que les points aller (tableau IX) et retour (tableau XIV) sont sur la même courbe, à la précision des expériences près; cette courbe est tracée en traits pleins. Le p_H des solutions est donc peu sensible à la présence d'une certaine quantité de NaCl. Au contraire, la courbe des α_V au retour (tableau XIV) ne coïncide pas avec la courbe à l'aller (tableau IX). Nous avons ajouté à la courbe d'aller (décomposition du sel par HCl) la courbe de décomposition par NaOH extraite du tableau XV :

TABLEAU XV.

1 gr. de sel complexe — x/1000 NaOH dans 50 cc.									
x......	0	0,104	0,208	0,312	0,416	0,52	1,04	1,56	2,08
α_V^{2dm} ...	9,65	9,44	9,09	8,82	8,56	8,30	6,96	5,90	4,78

Bien que le parcours des conrbes de α_v ne soit pas le même dans les deux sens, on voit que la rotation maximum est rétablie quand la quantité d'HCl non neutralisée est voisine de zéro. En graphiquant les résultats ci-dessus à une échelle plus grande, on se rend

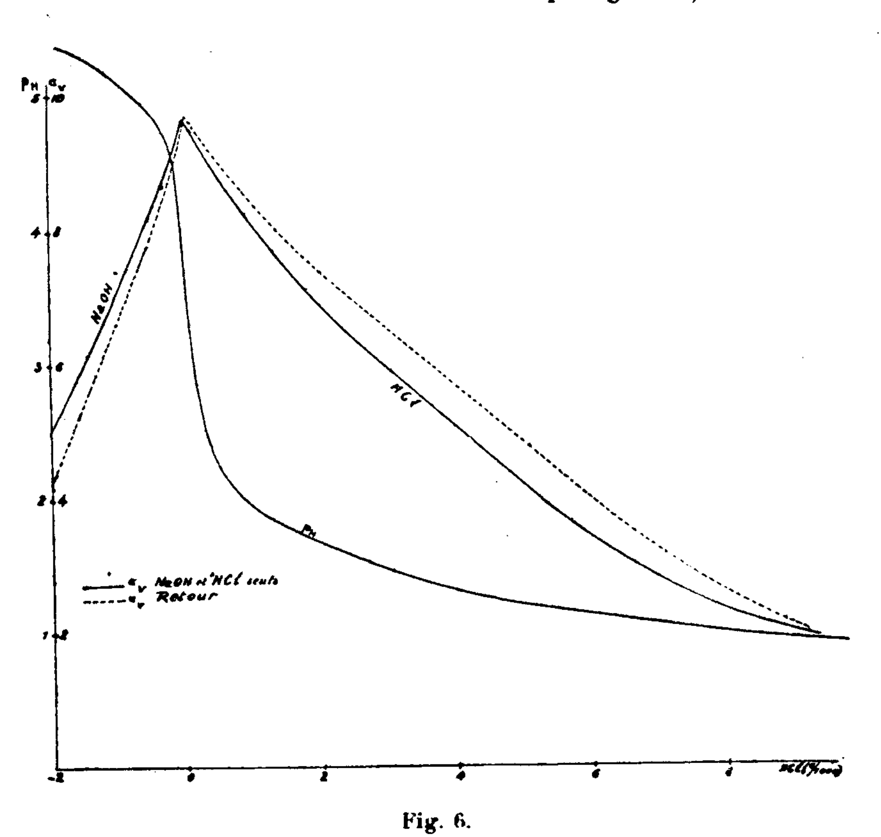


Fig. 6.

compte de la précision de la méthode ; l'erreur commise n'atteint pas 0,01 sur 6; la mesure donne donc la quantité d'HCl ajoutée à 2 p. 1000 près an moins. L'inflexion de la courbe des p_H correspond au pouvoir rotatoire maximum. Le sel complexe fonctionne réellement ici comme un indicateur de neutralisation dont le pouvoir rotatoire est maximum au moment de la neutralisation; il est très analogue à un indicateur coloré dont le virage aurait lieu au voisinage de $p_H = 3,5$. Ou peut vérifier que les résultats obtenus avec HCl sont valables pour les acides titrables à l'héliantiue.

Ces résultats sont un peu différents pour les acides plus faibles; la décomposition par la soude commence avant l'addition de la quantité équivalente de soude. C'est ce que montrent les chiffres des tableaux XVI, XVII et XVIII relatifs aux 3 acides monochloracétique, formique et acétique; les solutions contiennent 1 gr. de sel, 12,5/1000 d'acide et $x/1000$ NaOH dans 50 cc.

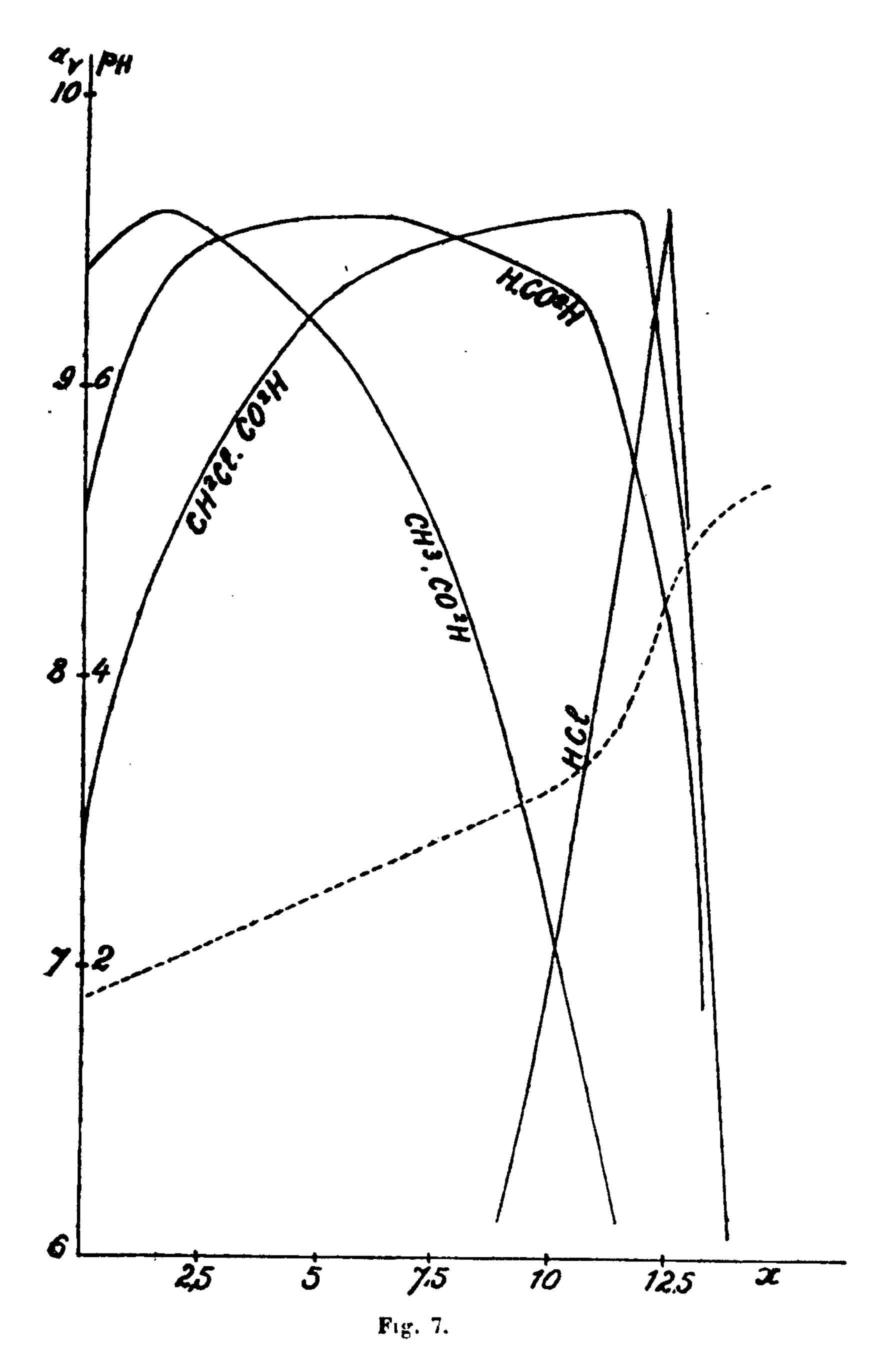


Fig. 7.

Les courbes de la figure 7 représentent la variation de α_V avec x pour les 3 acides; nous y avons ajouté la variation pour HCl. On

Tableau XVI ($CH^2Cl.CO^2H$).

x......	0	2,5	5	7,5	10	11,25	11,9	12,5	13,2	13,75
α_V^{2dm}...	7,47	8,75	9,30	9,46	9,54	9,56	9,56	9,28	7,55	6,15
p_H.....	1,77	2,17	2,50	2,84	3,19	3,61	3,95	4,54	5,01	5,20

Tableau XVII ($H.CO^2H$).

x......	0	1,25	2,5	5	7,5	10	11,25	12,5	13,12
α_V^{2dm}...	8,58	9,24	9,48	9,57	9,52	9,35	9,075	8,21	7,19

Tableau XVIII ($CH^3.CO^2H$).

x...........	0	1,25	3,12	5	6,25	7,5	8,75	10
α_V^{2dm}.......	9,39	9,60	9,46	9,18	8,93	8,52	7,93	6,14

voit que la rotation maximum est toujours la même, à peu près celle du sel pur, mais cette rotation est établie pour une addition de NaOH de 11,75/1000 pour $CH^2Cl.CO^2H$, de 6/1000 pour $H.CO^2H$, de 1,5/1000 seulement pour $CH^3.CO^2H$ alors que la quantité de soude équivalente à l'acide est 12,5/1000. Les acides faibles se distinguent donc encore nettement ici des acides forts. Nous avons tracé en pointillé sur la même figure la courbe du p_H pour l'acide monochloracétique; on voit que c'est toujours à peu près pour le même p_H que se produit le maximum de rotation (acide 3,80; sel pur 3,70). Il y a donc encore ici analogie avec le virage d'un indicateur coloré comme l'héliantine dans le cas des acides faibles; le virage a lieu avant la formation du sel neutre.

La distinction entre les acides faibles et forts peut se retrouver encore d'une autre manière; nous montrerons plus tard que l'addition au sel complexe d'un sel comme NaCl produit une légère *augmentation* du pouvoir rotatoire. Au contraire l'addition du sel de sodium d'un acide faible produit une *diminution* qui peut être très forte. Le tableau XIX est relatif à l'addition d'acétate de sodium; les solutions renferment 1 gr. de sel complexe et x/1000 $CH^3.CO^2Na$ dans 50 cc.

Tableau XIX.

x......	0	0,5	1	1,5	2,5	5	10
α_V^{2dm}...	9,69	8,91	8,52	8,17	7,67	6,74	5,35

L'effet est donc considérable. On pourrait l'interpréter dans le sens d'une hydrolyse de l'acétate de sodium, libérant de l'acide acétique et de la soude, dont les actions, de sens inverse, ne se contre-balancent pas. Dans l'eau, pour la concentration 0,1 *n* correspondant ici à 5/1000 d'acétate, l'hydrolyse a lieu seulement dans la proportion de 0,008 p. 100; on aurait donc une quantité de soude libre extrêmement faible, soit une diminution inappréciable de α. On pourrait encore supposer que l'effet de l'acide acétique et celui de la soude se retranchent. Par exemple, l'addition de 1/1000 d'acide acétique produit une variation insignifiante de α; celle de 1/1000 de NaOH abaisse la rotation à 7° environ; dans notre 2° hypothèse, l'addition de 1/1000 de $CH^3.CO^2Na$ devrait ramener α à cette dernière valeur. Le tableau XIX indique 8°,52, valeur intermédiaire entre 7° (décomposition complète de l'acétate) et 9°,60 (hydrolyse dans l'eau). Il faut admettre que le nouvel équilibre établi en présence d'acétate de Na est assez complexe et que le sel ajouté subsiste en partie. En tout cas, l'action des sels de sodium des acides faibles se présente comme un nouveau moyen de classement de ces acides.

Action des éthers-sels sur le sel complexe. — Certains éthers-sels sont assez solubles dans l'eau pour qu'on puisse essayer de les faire réagir sur le sel complexe d'Am. Nous avons essayé le sulfate neutre de méthyle et le monochloracétate d'éthyle.

$SO^4(CH^3)^2$. — L'éther fraîchement distillé est dissous dans l'eau et mélangé à une solution du sel d'Am ; on opère aussi rapidement que possible après la dissolution. La rotation varie avec le temps; celui-ci est compté à partir de l'addition du sulfate. Les nombres du tableau XX se rapportent à une solution contenant 1 gr. de sel et 0gr,52 de sulfate diméthylique (environ 4/1000 de molécule) dans 50 cc. :

TABLEAU XX (Température 20°).

T (minutes).......	0 (extrapolé)	3	8	13	26	41
$\alpha_V^{2\,dm}$	9,67	9,49	9,19	8,92	8,36	7,84
T (minutes).......	58	83	118	167	202	1065
$\alpha_V^{2\,dm}$	7,36	6,77	6,21	5,60	5,36	4,79

Cette mutarotation tient indiscutablement à la saponification de l'éther-sel qui donne de l'acide sulfurique, lequel abaisse la rotation comme on l'a vu plus haut. Si la saponification était totale, on aurait environ 4/1000 de SO^4H^2 pour 1 gr. de sel, ce qui amènerait la rotation à 4°,07 ; on voit que la rotation tend lentement vers cette limite.

On peut faire l'expérience autrement. L'éther-sel est dissous dans l'eau, par exemple 20/1000 dans 100 cc.; on fait de temps en temps dans cette solution maintenue à 20° des prises de 10 cc. qu'on

mélange rapidement à une solution de sel complexe (8 cc. d'une solution de sel à 50 gr./litre); on complète à 20 cc. et polarise sous 2 dm. On observe également dans ce cas une rotation variable, partant d'une valeur initiale (extrapolée) qui dépend du temps écoulé entre le moment où on a fait la solution d'éther-sel et celui où on a fait la prise. Cela prouve que l'éther-sel se saponifie dans l'eau distillée; cette saponification est assez rapide; pour éviter d'allonger les tableaux de nombres, nous ne donnerons aucun chiffre. Nous verrons plus loin que ce 2e procédé d'étude convient pour étudier la saponification par l'eau d'éthers-sels auxquels les procédés habituels sont inapplicables.

$CH^2Cl.CO^2C^2H^5$. — Nous donnons dans le tableau XXI les résultats d'une expérience faite dans les conditions suivantes : 1gr,10 de l'éther (environ 1/100 mol.) est dissous dans 50 cc. d'eau avec 1 gr. de sel; la rotation varie également avec le temps :

TABLEAU XXI.

T (heures).....	0	7	27	49	99	128
$\alpha_V^{2\,dm}$	9°,36	9,30	9,18	9,08	8,91	8,83

La saponification est plus lente que dans le cas précédent; si elle était totale, on aurait environ 10/1000 d'acide, soit une rotation de 7°,56. Il est à remarquer que la rotation initiale est un peu inférieure à celle qu'on observe dans l'eau pure (9°,65 environ pour le sel utilisé), ce qui indique déjà, dans l'échantillon d'éther employé, la présence d'une petite quantité d'acide (0,25/1000 environ ou 2,50/0).

On retiendra simplement de ces expériences que le sel d'Am peut servir d'indicateur de la vitesse de saponification de certains éthers, Nous retrouverons cette propriété plus loin.

Action de MoO^3 lui-même sur le sel complexe. — L'acide molybdique déprime, comme les autres acides, le pouvoir rotatoire du sel complexe; les quelques nombres du tableau XXII montrent que cette dépression n'a rien de particulier; ils sont de l'ordre de ceux que donne l'acide monochloracétique :

TABLEAU XXII (x/1000 mol. MoO^3 pour 1 gr. de sel dans 50 cc.)

x................	0	1,86	3,72	5,58	7,44
$\alpha_V^{2\,dm}$	9,63	8,82	8,29	7,86	7,54

Le retour par la soude donne toutefois des résultats assez particuliers. Ceux-ci ont déjà été publiés ailleurs (1) sous une forme un peu différente des précédents. Si on neutralise le mélange $4\,MoO^3$, $C^4H^6O^5$ par la soude, le pouvoir rotatoire augmente jusqu'à addition de 3 molécules de soude; la cassure qui se produit à ce

moment dans la courbe est très nette. De même le mélange $3MoO^3$, $C^4H^6O^5$ donne une cassure très nette pour l'addition de 2,5 molécules de soude. On retrouvera ces cassures sur les courbes marquées $n=4$ et $n=3$ dans la figure 2. Nous avons interprété ces faits en admettant que, au moment de la cassure, la solution renferme, à côté du sel complexe de sodium, le molybdate $(MoO^4)^2H^3Na$; une addition ultérieure de soude décompose le complexe. Si on se reporte à la courbe de neutralisation de MoO^3, on voit que l'inflexion de la courbe, que nous avons attribuée à la présence d'un sel acide a lieu vers $p_H = 3$ à 3,5. Si on dépasse ce p_H, il suffit de quantités faibles de soude pour amener une variation importante du p_H, donc une décomposition avancée du complexe. L'ammoniaque donne les mêmes résultats que la soude. En particulier, on peut, au mélange $n=4$, ajouter 2 molécules de NH^3 et 1 molécule de NaOH, ou bien 3 molécules de NH^3 pour observer la cassure. Une vérification simple de l'explication précédente a été faite de la façon suivante : si on fait cristalliser le mélange $4MoO^3.C^4H^6O^5 + 3NH^3$, préparé assez concentré par dissolution à chaud des constituants, on obtient par refroidissement de très beaux cristaux nacrés d'un sel, qui, séché et analysé, possède la composition $4MoO^3$, Am^2O, H^2O (MoO^3 0/0 85,04, calculé 84,54; Am^2O 0/0 7,66, calculé 7,62). Ce sel d'ammonium peut se préparer plus simplement à partir du molybdate ordinaire d'Am qu'on dissout en quantité convenable dans une solution d'acide molybdique. Les proportions suivantes donnent une cristallisation presque immédiate : 1/100 de mol. de molybdate d'Am (12gr,36) sont dissous à chaud dans 5/100 MoO^3 en solution (75 cc. d'une solution à 0,66 mol./litre). On voit l'importance que possède dans ces questions l'acide $4MoO^3$, xH^2O dont nous avons parlé plus haut. Nous renverrons à une publication antérieure (9), où l'on trouvera d'autres faits en faveur de l'existence des sels de cet acide. (*A suivre.*)

N° 60. — Sur quelques complexes du chrome avec les acides aminés; par G. FLORENCE et E. COUTURE.

(9.2.1926).

Tschougaeff en 1910, MM. Hugounenq et Morel (1) en 1912, ont signalé que l'oxyde de chrome se dissolvait, lentement à froid, beaucoup plus rapidement à chaud dans des solutions concentrées de glycocolle en donnant naissance à deux corps bien cristallisés, peu solubles, l'un rouge et l'autre violet dont ils ont donné la composition. Les dérivés ainsi obtenus se comportent comme des complexes en ce sens que le chrome y est dissimulé.

Nous avons repris l'étude de ces corps et étendu nos recherches à l'asparagine, et nous avons essayé de les classer suivant la nomenclature que Werner a établie pour les composés ammoniacaux du chrome.

(1) *C. R. Ac. des Sc.*, 1912, t. 154, p. 119.

Le corps violet décrit par MM. Hugounenq et Morel a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Cr^2, 26,72; H^2O, 9,38; N, 14,56.

Le corps n'abandonne l'eau qu'après un séjour de 4 heures à l'étuve à 140°.

Le corps rouge donne les chiffres suivants :

Cr^2, 17,3 ; H^2O, 8,13; N, 13,91.

On sait que Werner admet deux grandes familles de dérivés suivant que les molécules contiennent un ou deux atomes de chrome.

Dans la première rentrent les corps de la série purpuréo (I). En

$$\left[\begin{array}{ll} & (H^2)O^2 \\ Cr & \\ & Am^4 \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{ll} & (H^2O)^2 \\ Cr & \\ & (C^2H^5NO^2)^4 \end{array}\right]$$

(I) (II)

substituant une molécule de glycocolle à une molécule d'ammoniaque on a la formule (II). Dans le second groupe se classent les corps de la série rhodoso (III), formule qui, après substitution de

$$\left[\begin{array}{ccc|c} & Cr & & Am^3 \\ OH & OH & OH & \\ & Cr & & Am^3 \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{ccc|c} & Cr & & (C^2H^5NO^2)^3 \\ OH & OH & OH & \\ & Cr & & (C^2H^5NO^2)^3 \end{array}\right]$$

(III) (IV)

l'ammoniaque par le glycocolle, donne (IV). Le corps violet correspond à la formule (V) de la série purpuréo. P.M. = 388. Calculé :

$$\left[\begin{array}{ll} & (H^2O)^2 \\ Cr & \\ & (C^2H^5NO^2)^4 \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{ccc|c} & Cr & & (C^2H^5NO^2)^3 \\ OH & OH & OH & \\ & Cr & & (C^2H^5NO^2)^3 \end{array}\right]$$

(V) (VI)

Cr^2. 26,8; H^2O, 9,28; N, 14,4. — Trouvé : 26,72; 9,3 ; 14,56.

De même, le composé rouge répond à la formule de la série rhodoso. P. M. = 605. Calculé : Cr^2, 17,19; H^2O, 859; N, 13,88. — Trouvé : 17,3 ; 8,13; 13,91.

L'analogie peut être poussée plus loin. Jorgensen a donné une méthode générale pour l'obtention des complexes du chrome. Il réduit dans un courant d'hydrogène sec du sesquichlorure de chrome violet porté au rouge dans un tube à combustion. Le chlorure chromeux formé est versé directement dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque. La liqueur bleue obtenue est oxydée par un violent courant d'air. Elle se colore en rouge cramoisi et laisse déposer une poudre rouge qui n'est autre que le chlorure purpuréo-chromique. Nous avons dans la préparation de Jorgensen substitué le glycocolle à l'ammoniaque.

La réaction s'est produite, mais le corps qui a pris naissance n'a pu être obtenu que par précipitation lente au sein de l'alcool.

Ce dérivé appartient à la série roséo-purpuréo-chromique de Werner :

$$\left[\begin{array}{c} Cl \\ Cr\ H^2O \\ Am^4 \end{array}\right] 2H^2O \qquad \text{soit :} \qquad \left[\begin{array}{c} Cl \\ Cr\ H^2O \\ (C^2H^5NO^2)^4 \end{array}\right] 2H^2O$$

L'analyse a, en effet, donné les chiffres suivants :

Théorie : Cr, 11,7; H^2O, 12,2; N, 12,68; Cl, 8. — Trouvé : 11,43; 12,31; 13,1; 7,84.

Nous avons poursuivi cette étude en préparant les complexes de l'asparagine.

Nous avons suivi deux techniques :

1° Appliquant la méthode de MM. Hugounenq et Morel, nous avons traité à l'ébullition de l'asparagine par de l'oxyde de chrome fraîchement précipité. La solution, devenue d'une belle couleur rouge, abandonnait après filtration en refroidissant un précipité rouge constitué par de fines aiguilles microscopiques groupées en rosettes.

2° Nous avons aussi essayé de préparer ce corps par une méthode imaginée par Pfeiffer pour obtenir des dérivés chromés de l'éthylène-diamine.

Pfeiffer (1), emploie un composé intermédiaire pyridique qui s'obtient assez facilement en traitant à l'ébullition au réfrigérant à reflux du sesquichlorure de chrome sec par de la pyridiue pure et anhydre. Le sel de chrome se dissout et la pyridine se colore eu vert. Il se forme en même temps un précipité vert amorphe d'autant plus important que la pyridine est plus hydratée et moins pure. On filtre à chaud : la pyridine en refroidissant abandonne des cristaux vert foncé de formule : $CrPy^3Cl^3$.

La réaction peut être considérablement accélérée en l'amorçant par une parcelle de chlorure chromeux. Nous avons constaté qu'on arrive au même résultat avec avantage et sans que la réaction ne devienne brutale, en remplaçant le chlorure chromeux par une pincée de poudre de zinc.

Si dans une dissolution de 10 gr. d'asparagine dans 200 cc. d'eau ammoniacale portée à l'ébullition on fait tomber petit à petit 5 gr. de composé pyridique vert, ce dernier se dissout en communiquant à la liqueur une belle coloration rouge. En même temps de la pyridine se dégage entraînée par la vapeur d'eau. On chauffe à une douce ébullition jusqu'à ce que tout le composé vert ait disparu et on filtre à chaud. En refroidissant, la solution laisse déposer un volumineux précipité cristallin, qui, essoré et recristallisé de l'eau bouillante, est constitué par de fines aiguilles microscopiques groupées en rosettes.

Ce corps est identique à celui obtenu par la méthode à l'oxyde

(1) Pfeiffer, *Zeits. anorg. Chemie* [24], 1900, p. 279.

de chrome. Il correspond au corps de la série rhodoso-chromique de Werner auquel nous avons déjà rattaché le complexe rouge du glycocolle.

Sa formule serait donc :

$$\left[\begin{array}{cccc} & Cr & & (C^4H^8N^2O^3)^3 \\ OH & OH & OH & \\ & Cr & & (C^4H^8N^2O^3)^3 \end{array}\right]$$

	Théorie	Trouvé pour	
		Composé obtenu par $CrPy^3Cl^3$	Composé obtenu par Cr^2O^3
Cr^2.........	10,9	10,72	10,9
N..........	17,7	17,6	17,8
H^2O........	5,38	5,1	5,2

Ces corps n'abandonnent H^2O qu'à 180° à l'étuve, pendant 8 h.

Ce dérivé est susceptible de s'hydrater par une longue ébullition dans l'eau. Il recristallise, en effet, par refroidissement sous forme d'un corps violet en fines aiguilles enchevêtrées.

Il semble répondre à la formule :

$$\left[\begin{array}{cccc} & Cr & & (C^4H^8N^2O^3)^3 \\ OH & OH & OH & \\ & Cr & & (C^4H^8N^2O^3)^3 \end{array}\right] 2H^2O$$

Théorie : Cr^2, 10,5; N, 17,0; H^2O, 9,03. — Trouvé : 10,2; 17,5; 9,2.

Contrairement à ce qui se passe pour le dérivé précédent, ce dernier corps perd son eau à 110°.

En résumé, nous avons obtenu, soit par l'action directe de l'oxyde de chrome fraîchement préparé soit par l'intermédiaire du composé chromopyridique :

1° Un dérivé monochromé de l'asparagine de couleur rose, se rattachant à la série des complexes rhodosochromiques de Werner qui retient jusqu'à 180° son eau de constitution.

Ce dérivé est susceptible de s'hydrater au sein de l'eau bouillante en donnant un composé plus hydraté qui perd son eau à 110°.

2° Les dérivés chromés du glycocolle obtenus précédemment par MM. Hugounenq et Morel se rangent, par leur composition, dans les séries purpuréo et rhodoso-chromiques de Werner.

Nous avons préparé, à partir de divers acides aminés, d'autres complexes chromés qui feront l'objet d'une publication spéciale.

(Travail du Laboratoire de chimie biologique
de la Faculté de Médécine de Lyon.)

N° 61. — Sur la préparation et les propriétés du chlorure plombico-ammoniacal; par MM. A. SEYEWETZ et H. TATU.

(21.1.1925.)

Les curieuses propriétés du chlorure plombico-ammoniacal $PbCl^4 . 2NH^4Cl$ soit comme source de chlore naissant, que l'un de nous (1) a appliquee antérieurement à la chloruration dans le noyau de certains carbures aromatiques, soit comme agent d'oxydation, nous ont engagé à reprendre l'étude de la préparation et à compléter l'examen des propriétés de ce corps dans le but d'améliorer les procédés déjà connus et d'analyser plus complètement les réactions qu'il fournit.

Préparation du chlorure plombico-ammoniacal.

La première méthode de préparation de ce corps conduisant à un résultat intéressant est celle de Friedrich (2) qui consistait à faire passer un courant de chlore sur du chlorure de plomb en suspension dans l'acide chlorhydrique, puis à ajouter au chlorure plombique ainsi formé la quantité théorique de chlorure d'ammonium en solution aqueuse saturée; cette méthode d'une exécution assez longue ne donnait que 65 0/0 du rendement théorique.

MM. Seyewetz et Trawitz (3) ont simplifié la méthode de Friedrich et décrit un procédé conduisant sensiblement au rendement théorique, dans lequel on remplace le courant de chlore par du chlore naissant, celui-ci étant obtenu par action du persulfate d'ammoniaque sur l'acide chlorhydrique, le persulfate fournissant en même temps l'ammoniaque nécessaire pour la formation du sel double.

Ce procédé permet de préparer facilement de grandes quantités de chlorure plombico-ammoniacal, mais il utilise un produit assez coûteux, le persulfate d'ammoniaque, et nous avons cherché à lui substituer d'autres oxydants plus économiques. Parmi ceux-ci l'acide nitrique est celui qui nous a donné les meilleurs résultats; toutefois il ne donne pas un rendement supérieur à 75 0/0 de la théorie et l'oxydation est notablement plus lente qu'avec le persulfate d'ammoniaque.

Les meilleures conditions opératoires sont les suivantes : On met en suspension 1 molécule de chlorure de plomb et 2 molécules de chlorure d'ammonium dans 4 fois la quantité théorique d'acide chlorhydrique à 21° B^{é}. On maintient le chlorure de plomb en suspension par une agitation énergique et on fait couler lentement de l'acide nitrique à 48° B^{é}. Il se dégage des vapeurs nitreuses et le précipité blanc jaunit peu à peu ; la réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai de ce précipité se dissout complètement dans une petite quantité d'eau. Pour atteindre ce résultat il faut employer à peu près 2 fois la quantité théorique d'acide nitrique.

Dans cette opération, on peut sans inconvénient remplacer le

(1) Seyewetz et Biot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 221.
(2) Friedrich, *Mon. f. Ch.*, 1893, t. **14**, p. 505.
(3) Seyewetz et Trawitz, *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 455.

chlorure de plomb par le sulfate : il suffit pour obteuir le même résultat, de porter la quantité d'acide chlorhydrique employée de 4 à 6 fois la quantité théorique.

Si l'on se contente d'essorer le produit, d'abord au vide puis sur une brique de plâtre, et qu'on le sèche soit dans le vide, soit à l'air, on obtient un produit jaune vif mais retenant toujours une petite quantité d'eau; cette eau provoque lentement sa décomposition avec formation de $PbCl^2$ et le produit dégage une odeur de chlore de plus en plus marquée.

La dessiccation à l'étuve, même à une température inférieure à 60° ne produit pas un résultat meilleur. Nous avons pu obtenir un produit exempt d'eau, et par suite très stable, sans aucune odeur chlorée, en opérant somme suit : le chlorure plombico-ammoniacal bien essoré sur brique en plâtre est lavé à l'alcool froid jusqu'à non acidité du filtrat, puis à l'éther, on l'essore de nouveau sur une brique de plâtre et on le porte à l'étuve vers 80°.

On obtient ainsi un produit jaune vif, pulvérulent, inodore, dont l'analyse par l'iodure de potassium a donné les résultats suivants :

Cl actif. *Trouvé* : 15,32 et 15,42. — *Calculé* : 15,57.

Après plusieurs mois de conservation, l'aualyse ne décelait aucune perte en chlore.

Propriétés du chlorure plombico-ammoniacal.

1° *Action de la chaleur.* — Le chlorure plombico-ammoniacal est assez résistant à l'action de la chaleur, quand on le chauffe vers 70-80° il devient rose vif, mais par refroidissement il reprend sa couleur primitive.

Sa décomposition ne commence que vers 140° avec dégagement de chlore ; il peut être maintenu plusieurs heures à 130° sans qu'il y ait décomposition aiusi que le montre le dosage du Cl actif.

S'il est chauffé sur bain de mercure il se décompose à plus basse température, car le mercure en absorbant le chlore favorise sa décomposition.

2° *Action de l'eau.* — Le chlorure plombico-ammoniacal peut donner avec l'eau deux sortes de réactions :

a) En présence d'une grande quantité d'eau il se forme du peroxyde de plomb qui est d'abord à l'état colloïdal, puis se dépose lentement.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$PbCl^4 + 2H^2O \rightarrow PbO^2 + 4HCl \quad (1)$$

b) En présence d'une petite quantité d'eau, il se forme du chlorure de plomb $PbCl^2$ et un composé oxygéné du chlore dont nous n'avons pas pu jusqu'ici déterminer la nature et qui semble provenir de l'action de l'oxygène naissant sur HCl.

$$PbCl^4 + H^2O \rightarrow PbCl^2 + 2HCl + O \quad (2)$$

Nous avons pu déterminer entre quelles limites de concentration se produisait l'une ou l'autre de ces réactions et nous sommes arrivés aux resultats suivants :

1° Lorsque la concentration est inférieure à 0,08 0/0, la décomposition en peroxyde de plomb et acide chlorhydrique (réaction 1) se produit seule : elle est immédiate et totale;

2° Pour une teneur comprise entre 0.08 0/0 et 1 0/0, il se forme en même temps que PbO^2 une petite quantité de composé chloré reconnaissable à son odeur spéciale, ce qui indique que la réaction (2) a eu lieu partiellement ;

3° Pour des concentrations comprises entre 1 et 4 0/0, il y a d'abord formation de PbO^2, mais celui-ci se redissout, probablement parce que l'acide chlorhydrique formé par la réaction (2) est suffisant pour déplacer l'équilibre de la réaction (1);

4° Au delà de 4 0/0 jusqu'à 22 0/0 qui correspond à la saturation il n'y a plus formation de PbO^2; la réaction (2) a lieu seule avec une vitesse d'autant plus grande que la solution est plus concentrée.

3° *Stabilisation des solutions.* — Nous avons reconnu que les deux réactions de décomposition du chlorure plombico-ammoniacal étaient des réactions réversibles :

$$(1) \qquad PbCl^4 + 2H^2O \rightleftarrows PbO^2 + 4HCl$$

$$(2) \qquad PbCl^4 + H^2O \rightleftarrows PbCl^2 + 2HCl$$

et qu'on pouvait par suite stabiliser les solutions aqueuses par addition d'acide chlorhydrique.

L'étude complète de cette stabilisation nous a permis d'arriver aux deux conclusions suivantes :

a) Pour éviter la décomposition correspondant à l'équation (2), c'est-à-dire pour stabiliser complètement le chlorure plombico-ammoniacal, il faut une concentration considérable en HCl, pratiquement il faut dissoudre le corps dans de l'acide chlorhydrique marquant 20°B^é : la solution se conserve très bien et aucune odeur de composé chloré n'est perceptible, mais la solubilité de $PbCl^4$ dans ces conditions est beaucoup plus faible que dans l'eau.

b) Pour empêcher la formation de PbO^2 suivant l'équation (1), c'est-à-dire pour laisser seule l'équation 2 se produire, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire est beaucoup plus faible et varie d'ailleurs avec la concentration de la solution.

La courbe ci-jointe (*fig.* 1) montre que la quantité d'HCl augmente avec la dilution, c'est-à-dire à mesure que la dissociation en ions augmente.

Si l'on porte en abscisses (*fig.* 2) la concentration de la solution en $PbCl^4$ 0/0, et en ordonnées les concentrations en HCl 0/0, on remarque que la courbe obtenue est sensiblemeut une droite.

L'allure de cette courbe montre qu'à partir d'une certaine concentration l'acide chlorhydrique n'est plus nécessaire pour empêcher la formation de PbO^2, l'acide produit par les réactions 1 et 2 suffit; c'est du reste ce qu'a confirmé l'expérience, puisque nous avons vu que pour des concentrations supérieures à 4 0/0, la formation de PbO^2 n'était plus possible.

Nous avons examiné si l'on pouvait employer pour la stabilisation des solutions aqueuses de chlorure plombico-ammoniacal d'autres

acides que l'acide chlorhydrique ; nos essais ont porté surtout sur l'acide phosphorique et nous avons pu aboutir aux 2 conclusions suivantes :

a) L'acide phosphorique quelle qu'en soit la teneur dans la solu-

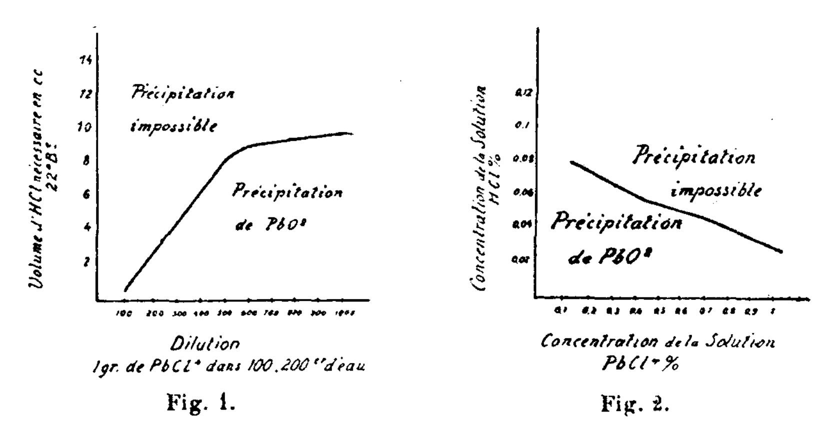


Fig. 1. Fig. 2.

tion n'empêche pas la décomposition correspondant à l'équation (2).

b) L'acide phosphorique stabilise les solutions diluées dans lesquelles la décomposition a lieu suivant l'équation (1).

Les courbes ci-jointes (*fig.* 3 et 4) montrent que la concentration

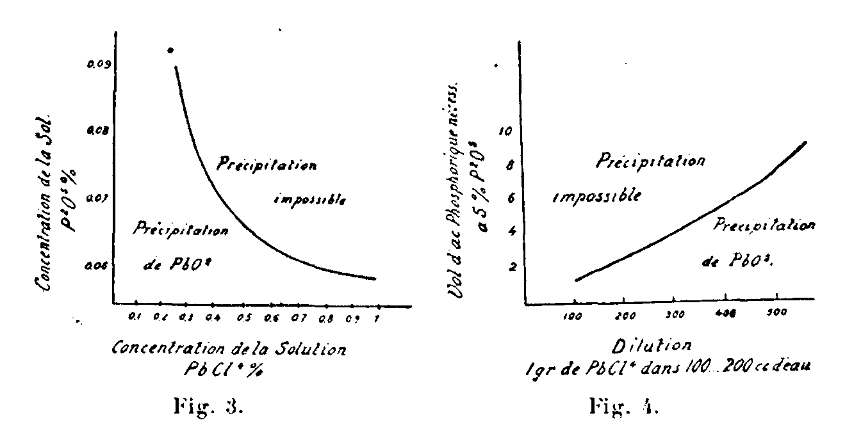


Fig. 3. Fig. 4.

d'acide phosphorique nécessaire pour stabiliser les solutions de plus en plus concencentrées diminue d'abord rapidement puis tend vers un minimum.

L'acide phosphorique possède en outre la propriété curieuse de retarder la floculation du peroxyde de plomb colloïdal et cette action est surtout remarquable lorsque la concentration en acide phosphorique est légèrement inférieure à celle qui empêche la formation de PbO^2.

L'acide acétique se comporte comme l'acide phosphorique, mais pour obtenir le même résultat il faut une concentration moléculaire

en CH^3CO^2H, environ 150 à 200 fois plus grande que celle nécessaire pour P^2O^5.

4° *Solubilités.* — Le chlorure plombico-ammoniacal est insoluble à froid dans l'alcool, à chaud il le chlore et l'oxyde, de même dans l'acétone ; il est insoluble dans l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable ; il ne se dissout pas non plus dans les solvants chlorés comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le di- et tétrachloréthane.

En résumé les divers modes de décomposition du chlorure plombico-ammoniacal peuvent conduire aux résultats suivants :

a) En milieu anhydre à une température supérieure à 120° et variable suivant la nature des corps en présence, il y a production de chlore naissant.

b) En solution aqueuse plus ou moins concentrée, stabilisée ou non par HCl, il y a production d'un dérivé chloré qui peut être utilisé à la fois comme source de chlore et comme oxydant.

c) En solution très diluée il y a formation de peroxyde de plomb colloïdal doué de propriétés oxydantes très énergiques.

Nous avons déjà utilisé le premier mode de décomposition pour la chloruration dans le noyau de certains carbures aromatiques, nous nous proposons de l'appliquer ultérieurement ainsi que le deuxième mode de décomposition, à diverses fonctions organiques.

Enfin les énergiques propriétés oxydantes du peroxyde de plomb sont susceptibles d'applications intéressantes dont nous nous proposons également d'entreprendre l'étude.

N° 62. — Sur quelques nouvelles pinacolines (*suite*); par L. LEERS (1).

(25.2.1926.)

Les expériences ci-dessous contituent la continuation de celles que M. Locquin et moi avons précédemment décrites. Elles ont trait à la déshydratation de quelques-unes des nouvelles pinacones dont nous avons récemment indiqué le mode d'obtention et les propriétés.

1° Déshydratation du triméthyl *n*-butyl-glycol $(CH^3)(C^4H^9n)C(OH)-C(OH)(CH^3)^2$.

Elle fut effectuée en chauffant ce glycol à l'autoclave pendant une douzaine d'heures à 150-160° avec 6 à 7 fois son poids d'acide phosphorique à environ 20 0/0 ($d = 1,13$). On entraine ensuite à la vapeur la pinacoline brute formée puis on la distille à la pression ordinaire et l'on soumet directement à l'action de la semicarbazide la fraction qui passe de 150 à 180°. On obtient ainsi, rapidement et abondamment, une *semicarbazone* fondant nettement à 130°,5 après cristallisation de chaud à froid dans un mélange d'alcool et de pétrole (60-80) d'où elle se dépose en gros cristaux. Trouvé N = 21,12 calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: N = 21,1 0/0.

(1) Voir communication préliminaire de Locquin et Leers, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 2095 et t. **179**, p. 55, ainsi que les publications précédentes dans ce *Bulletin*.

Par ébullition avec une solution d'acide oxalique on en régénère une cétone en $C^9H^{18}O$ (Eb. = 169°.5 sous 735 mm. D_4^{11} = 0,834. — Trouvé : C 0/0 = 75.98; H = 12,7. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C = 76,05; H = 12.68) qui n'est autre chose que la pinacoline en -CO-CH^3 ou *diméthyl-3.3 heptanone-2* : $C^4H^9{-}C(CH^3)^2{-}CO{-}CH^3$. En effet, oxydée par NaOBr (qui est ici nécessaire parce que NaOCl ne l'attaque presque pas) cette cétone donne principalement un monoacide en $C^8H^{16}O^2$ bouillant à 117-119° sous 12 mm., point d'ébullition qui est sensiblement le même que celui que Meerwein (1) assigne à l'acide diméthyl *n*-butylacétique $(CH^3)^2C^4H^9){\equiv}C{-}COOH$ que cet auteur avait déjà obtenu un peu différemment. A l'aide du chlorure de thionyle nous avons transformé cet acide en *chlorure* lequel bout vers 55° sous 10 mm. et donne, au contact d'une solution éthérée d'ammoniac, l'*amide* correspondant fondant à 92° après cristallisation dans la ligroïne d'où il se dépose en écailles nacrées. Trouvé 0/0 : C = 67; H = 11,6. Calculé pour $C^8H^{17}ON$, C = 67,13, N = 11,9.

1re Remarque. — L'action de l'hypobromite de soude sur la cétone ci-dessus mentionnée donne naissance, à côté de l'acide butyldiméthylacétique, à une certaine quantité de produits bromés, insolubles dans les alcalis et bouillant de 130 à 150° sous 10 mm. Ces produits bromés ont été peu à peu décomposés par ébullition avec une solution concentrée de soude caustique. Par acidification de la solution sodique nous avons précipité un acide qui se solidifie immédiatement et qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond à 92-93°. Ce corps possède la composition correspondant à celle de l'acide diméthyl *n*-butyl lactique : $(CH^3)^2(C^4H^9n)C{-}CHOH{-}COOH$. Trouvé 0/0 : C = 62,7; H = 10,54. Calculé pour $C^9H^{18}O^3$: C = 62,07; H = 10,35. Cet acide, probablement encore souillé d'une petite quantité d'acide diméthylbutyl-acétique, aurait pris naissance suivant une réaction déjà signalée à propos de son homologue inférieur (2).

2e Remarque. — Des eaux-mères de la préparation et de la cristallisation de la semicarbazone fondant à 130°,5 nous avons retiré une faible fraction de résidus solides que nous n'avons pu amener à un point de fusion net.

Devant cet insuccès nous avons hydrolysé tous ces résidus par ébullition avec une solution d'acide oxalique et oxydé par NaOBr la cétone résultant de cette hydrolyse. Nous n'avons obtenu ainsi que l'acide diméthylbutylacétique caractérisable par son amide fondant à 92° ce qui indique que les résidus de cristallisation de la semicarbazone fondant à 130°,5 correspondent eux aussi à la diméthyl-3.3 heptanone-2 ou cétone en -CO-CH^3.

Préparation et propriétés de la cétone R-CO-, isomère de la précédente. — A titre de contrôle nous avons préparé la *diméthyl-2.2-heptanone-3* : $C^4H^9n{-}CO{-}C{\equiv}(CH^3)^3$ par action du chlorure de pivaloyle sur l'iodure de Zn-butyle.

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 149.

(2) RICHARD et LANGLAIS, *Bull.*, 1910, t. 7, p. 605. Voir aussi BERTIL NYBERG, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1963.

La cétone obtenue, distillée une seule fois, fut transformée en *semicarbazone*. Cette dernière, après cristallisation dans un mélange d'alcool et de pétrole, ou bien dans l'alcool méthylique, se dépose en fines aiguilles fondant à 142-143°, soit 12 à 13° plus haut que son isomère en -CO-CH^3. Trouvé : N 0/0 = 21,23. Calculé pour $C^{10}H^{21}ON$: N = 21,1.

De cette semicarbazone nous avons régénéré à l'état pur la *diméthyl-2.2 heptanone-3* : C^4H^9n-CO-C$\equiv$(CH^3)^3, D_4^{11} = 0,823, qui bout à 164° sous 735 mm. soit environ 6° plus bas que son isomère en -CO-CH^3. Trouvé 0/0 : C = 75,9; H = 12,67. Calculé pour $C^9H^{18}O$: C = 76,05; H = 12,68.

Bref, de la comparaison des points d'ébullition (169°,5 et 164°) des cétones isomères pures régénérées de leurs semicarbazones fondant respectivement à 130°,5 et 142-143° ainsi que de la composition centésimale du produit fourni par l'oxydation au moyen de NaOBr, il résulte que la déshydratation du triméthyl *n*-butylglycol ne donne naissance qu'à la pinacoline en -CO-CH^3, c'est-à-dire la diméthyl-3-3 heptanone-2 :

$$(CH^3)(C^4H^9n)C(OH)\text{-}C(OH)(CH^3)^2 \longrightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}C(C^4H^9n)(CH^3)^2.$$

2° Déshydratation du triméthylisobutylglycol : (CH^3)(C^4H^9 iso)-C(OH)(CH^3)^2. 50 gr. de cette pinacone, déshydratés au moyen de SO^4H^2 concentré et froid, ont donné 30 gr. de pinacoline brute qui passe pour ainsi dire entièrement vers 64° sous 18 mm. et qui fournit une *semicarbazone unique* fondant à 133° après cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool d'où elle se dépose en grosses et belles aiguilles. Trouvé 0/0 : N = 21,14. Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: N = 21,1.

De cette semicarbazone nous avons régénéré la cétone qui lui correspond et qui, pour les raisons qu'on trouvera ci-dessous, est manifestement la *triméthyl-2.4.4 hexanone-5* : CH^3-CO-C(C^4H^9 iso)-(CH^3)^2. Cette cétone ainsi purifiée bout à 164-165° sous 750 mm. D_4^0 = 0,845. Trouvé 0/0 : C = 75,95; H = 12,7. Calculé pour $C^9H^{18}O$: C = 76,05; H = 12,68.

Sous l'action du réactif de Crismer elle donne une *oxime* bouillant à 110-111° sous 14 mm. et se déposant en menus cristaux fondant à 61° par refroidissement de sa solution éthérée saturée à chaud. Trouvé 0/0 : N = 9,05. Calculé pour $C^9H^{19}ON$: N = 8,92.

La constitution ci-dessus donnée à la cétone en question découle de ce fait que, par ébullition avec NO^3H (à 52 0/0), cette pinacoline fournit quantitativement un *monoacide* saturé bouillant vers 114° sous 14 mm. transformable (par l'intermédiaire de son *chlorure* qui bout vers 67° sous 14 mm.) en *amide* se déposant de la ligroïne en paillettes brillantes fondant à 71° et possédant la composition centésimale correspondant à la formule $C^8H^{17}ON$. (Trouvé 0/0 : N = 9,85. Calculé pour $C^8H^{17}ON$: N = 9,72.)

Ce résultat analytique permet d'attribuer à l'acide dont dérive cet amide la composition $C^8H^{16}O^2$ qui est celle d'un acide possédant un seul atome de carbone de moins que la cétone initiale. Cette dernière ne peut donc être que la pinacoline en -CO-CH^3 comme nous l'avons dit plus haut.

D'ailleurs la deuxième pinacoline possible, ou pinacoline en R-CO- c'est-à-dire la *triméthyl-2.5.5 hexanone-4* : C^4H^9 iso-CO-C$(CH^3)^3$, isomère de celle que nous venons de décrire, a déjà été obtenu dans l'isopropylation de la pinacoline ordinaire par Haller et Bauer (1) qui la donnent comme bouillant à 157-158° et fournissant une oxime fondant à 77-78°, constantes nettement différentes de celles qui se rapportent à la cétone résultant de la transposition pinacolique ci-dessus envisagée.

A ces divers arguments nous ajoutons enfin le suivant : dans le but de faire sa semicarbazone, qui n'avait pas encore été décrite, nous avons spécialement reproduit la cétone C^4H^9(iso)-CO-C$\equiv(CH^3)^3$ de Haller et Bauer, non pas par le procédé de ces auteurs mais par condensation de l'iodure de zinc isobutyle avec le chlorure de pivaloyle, ce qui donne d'ailleurs un très mauvais rendement et nous avons constaté que la *semicarbazone* de la cétone résultant de cette opération prend naissance sans difficultés spéciales et qu'elle fond à 145° après cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool. (Trouvé 0/0 : N = 21,39. Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: N = 21.11).

En résumé les résultats de l'oxydation de la pinacoline obtenue et la comparaison des points d'ébullition (164-165° et 157-158°) des deux cétones isomères, ainsi que les points de fusion respectifs de leurs oximes (61° et 77-78°) et de leurs semicarbazones (133 et 145°) montrent que l'unique produit de la transposition du triméthylisobutylglycol $(CH^3)(C^4H^9$ iso)C(OH)-C(OH)$(CH^3)^2$ est la pinacoline en -CO-CH^3, c'est-à-dire la triméthyl-2.4.4 hexanone-5 : $(CH^3)^2(C^4H^9$ iso)C-CO-CH^3 ;

3° Déshydratation du triméthyl *n*-amylglycol : $(CH^3)(C^5H^{11}_n)$-C(OH)-C(OH)$(CH^3)^2$.

La déshydratation de ce glycol a été essayée une première fois au moyen de l'acide phosphorique à 20 0/0 en autoclave, à 150-160° pendant une douzaine d'heures. A la distillation nous avons retrouvé la majeure partie de la pinacone inaltérée et il restait un faible résidu goudronneux.

Par contre, en employant SO^4H^2 concentré et froid la déshydratation de ce glycol a été complète et nous avons obtenu, avec un rendement de 70 0/0 de la théorie, une pinacoline brute qui distille sensiblement à point fixe à 74° sous 9 mm.

La semicarbazone correspondante se forme rapidement et se dépose de l'alcool méthylique en gros cristaux tabulaires fondant à 106°. Trouvé 0/0 : N = 19,88. Calculé pour $C^{11}H^{23}ON^3$: N = 19,72.

Des eaux-mères de cette semicarbazone nous n'avons pu retirer qu'une trace d'un dépôt fondant peu nettement vers 90°. Étant donnée la petite quantité obtenue nous n'avons pu pousser plus loin la purification et nous considérons ce résidu comme négligeable.

La cétone qu'on régénère de la semicarbazone fondant à 106° ci-dessus mentionnée bout à 75° sous 10 mm. ; D_4^0 = 0,843. (Trouvé 0/0 : C = 76,77 ; H = 12,83. Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C = 76,92 ; H = 12,83).

(1) Haller et Bauer, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 588.

Ce ne peut être qu'une méthylcétone, en l'espèce la *diméthyl-3.3-octanone-2* : $(CH^3)^2(C^5H^{11}_n)C\text{-}CO\text{-}CH^3$ car, par oxydation au moyen de NO^3H à 58 0/0 (titre au-dessous duquel l'attaque est très incomplète) elle fournit avec un exellent rendement un monoacide saturé en C^9 bouillant à 130° sous 12 mm. (Trouvé 0/0 : C = 68,05; H = 11,37. Calculé pour $C^9H^{18}O^2$: C = 68,35; H = 11,39).

Etant donnée son origine, cet acide, qui ne possède qu'un atome de carbone de moins que la cétone dont il dérive, est évidemment l'*acide méthyl n-amylacétique* : $(CH^3)^2(C^5H^{11}_n)C\text{-}COOH$.

Son *chlorure* bout vers 74-76° sous 10 mm. L'*amide* correspondant se dépose en paillettes nacrées fondant à 101-102° après cristallisation dans le pétrole Eb. = 60-80°. (Trouvé 0/0: N = 9,15. Calculé pour $C^9H^{19}ON$: N = 8,92.)

De la constitution de l'acide ci-dessus mentionné on remonte aisément à celle de la cétone qui lui a donné naissance et qui est la pinacoline en $\text{-}CO\text{-}CH^3$ comme nous l'avons déjà dit.

On ne saurait d'ailleurs confondre cette cétone avec son isomère en R-CO-. En effet, lorsque par condensation du chlorure de pivaloyle avec $C^5H^{11}_n\text{-}Zn\text{-}I$ on prépare la cétone isomère en question : $C^5H^{11}_n\text{-}CO\text{-}C\equiv(CH^3)^3$ et qu'on en fait la *semicarbazone* on constate que cette dernière se dépose d'un mélange de ligroïne et d'alcool en fines aiguilles fondant à 139-140°. (Trouvé 0/0 : N = 20,1 Calculé pour $C^{11}H^{20}ON^3$: N = 19,72).

D'autre part, en régénérant de cette semicarbazone fondant à 139-140° la cétone qui lui correspond, on obtient ainsi la *diméthyl-2.2 octanone-3*: $C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}C\equiv(CH^3)^3$ pure qui présente un poids spécifique: $D^0_4 = 0,834$ et qui bout à 72° sous 10 mm., soit 3° au-dessous de son isomère en $\text{-}CO\text{-}CH^3$ provenant de la déshydratation du glycol.

En somme, les deux cétones isomères possibles bouillent respectivement à 75 et 72° sous 10 mm.; leurs semicarbazones fondent respectivement à 106 et 139°. On ne saurait donc les confondre et dans ce cas, de même que dans la plupart des précédents, la déshydratation du triméthyl *n*-amyl-glycol conduit uniquement à la pinacoline en $\text{-}CO\text{-}CH^3$, c'est-à-dire en l'espèce à la diméthyl-3.3 hexanone-2 :

$$(CH^3)(C^5H^{11}_n)C(OH)\text{-}C(OH)(CH^3)^2 \longrightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}C(CH^3)^2(C^5H^{11}_n).$$

N° 63. — Conclusion sur la déshydratation de quelques nouvelles pinacones; par R. LOCQUIN et L. LEERS (1).

(25.2.1926.)

Nous connaissons actuellement le résultat fourni par la déshydratation de 7 pinacones du type général : $\frac{CH^3}{R}>C(OH)\text{-}C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$ et nous savons que, lorsque $R = C^2H^5$ (cas étudié par Meer-

(1) Voir communication préliminaire : LOCQUIN et LEERS, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 55.

wein) (1), $C^3H^7{}_n$.—, ($C^4H^9{}_n$. —), $C^4H^9{}_{iso}$. — et $C^5H^{11}{}_n$. — (cas étudiés par nous) (2), on ne peut isoler, par l'intermédiaire de leurs semicarbazones, que les pinacolines en $CO-CH^3$ correspondantes, c'est-à-dire respectivement les méthylcétones : $CH^3-CO-C(CH^3)^2-(C^2H^5)$, $CH^3-CO-C(CH^3)^2(C^3H^7{}_n)$, $CH^3-CO-C(CH^3)^2(C^4H^9{}_n)$, $CH^2-CO-C-(CH^3)^2(C^4H^9{}_{iso})$ et $CH^3-CO-C(CH^3)^2(C^5H^{11}{}_n)$.

Par contre, nous avons signalé que lorsque $R = C^3H^7{}_{(iso)}$, le produit principal de la réaction est bien toujours la pinacoline en CH^3-CO- c'est-à-dire la cétone : $CH^3-CO-C(CH^3)^2(C^3H^7{}_{iso})$ également facilement isolable par l'intermédiaire de sa semicarbazone, mais à côté de cette cétone nous avons pu caractériser par son oxime une très faible quantité de la pinacoline isomère en R-CO- c'est-à-dire la cétone $C^3H^7{}_{(iso)}-CO-C\equiv(CH^3)^3$.

De même, lorsque R représente le radical butyle-tertiaire $(CH^3)^3\equiv C-$ (cas étudié d'abord par Richard (3), puis par Locquin et Sung) (4) on obtient beaucoup de la pinacoline en $-CO-CH^3$, c'est-à-dire la « pennone » : $CH^3-CO-C(CH^3)^2(C^4H^9{}_{(tert.)})$ à côté d'un peu de la pinacoline isomère en R-CO- c'est-à-dire l'hexaméthylacétone : $(CH^3)^3C\equiv C-CO-C(CH^3)^3$.

Au point de vue pratique, nous pouvons donc résumer de la manière suivante l'ensemble des faits acquis : quand on déshydrate les pinacones du type général $\frac{CH^3}{R}\!>\!C(OH)-C(OH)\!<\!\frac{CH^3}{CH^3}$ où R représente un radical aliphatique saturé, la formation de la pinacoline en CH^3-CO-, c'est-à-dire la cétone du type : $CH^3-CO-C\begin{smallmatrix}\diagup CH^3\\ -R\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}$ est, sinon exclusive, toujours largement prépondérante et l'on pourra toujours isoler cette pinacoline dans un état de pureté parfaite par l'intermédiaire de sa semicarbazone.

Quant à la 2e pinacoline possible, c'est-à-dire la pinacoline en R-CO- ou cétone : $R-CO-C(CH^3)^3$, il ne nous a été possible d'en constater la présence que lorsque R représentait l'un des radicaux ramifiés *isopropyle* $(CH^3)^2=CH$ — ou *butyle tertiaire :* $(CH^3)^3\equiv C$ — et cette cétone est toujours en quantité relativement très faible par rapport à la cétone en CH^3-CO —. Il serait évidemment exagéré d'affirmer qu'il ne s'en forme pas dans les autres cas mais alors c'est en proportion tellement minime qu'on ne peut même pas l'isoler par l'intermédiaire de sa semicarbazone.

Si l'on veut se procurer ces dernières cétones $R-CO-C\equiv(CH^3)^3$ on ne peut donc pas songer à les obtenir par transposition pinacolique de ce genre et l'on devra s'adresser à d'autres modes de préparation, entre autres à la condensation du chlorure de pivaloyle avec les composés organo-zinciques R-Zn-I.

Au point de vue théorique on peut expliquer de la manière suivante les faits ci-dessus relatés :

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann*, 1913, t. **396**, p, 255.
(2) Voir les mémoires précédents.
(3) RICHARD, *Ann. Ch*, 1910, t. **21**, p. 391.
(4) LOCQUIN et SUNG, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1179, puis *Bull.*, 1924 ; t. **35**, p. 753.

Adoptons l'hypothèse, purement subjective d'ailleurs, des « structures intermédiaires » proposées par Tiffeneau et généralement admises pour représenter l'état transitoire de la molécule au moment d'une transposition pinacolique.

Chacune des pinacones dont il a été question peut donner naissance, au moment de la déshydratation, aux deux structures intermédiaires :

$$\begin{array}{c}CH^3\diagdown\diagup CH^3\\ C{-}C\\ R\diagup\,|\quad|\,\diagdown CH^3\\ O\\ |\\ (A)\end{array}\qquad \text{et}\qquad \begin{array}{c}CH^3\diagdown\diagup CH^3\\ C{-}C\\ R\diagup\,|\quad|\,\diagdown CH^3\\ O\\ |\\ (B)\end{array}$$

Le schéma A conduit uniquement à la pinacoline en -CO-CH³ :

(I) $\begin{array}{l}CH^3\diagdown\\ R{-}C{-}CO{-}CH^3\\ CH^3\diagup\end{array}$ tandis que le schéma B peut conduire, soit à cette même cétone (I) si c'est le radical R qui émigre, soit à la cétone isomère (II) $R{-}CO{-}C\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ {-}CH^3\\ \diagdown CH^3\end{array}$ si c'est le radical CH³ voisin du CO qui émigre.

La formation généralement exclusive de la pinacoline I — constatée expérimentalement — paraît donc logique à première vue puisque cette cétone a au moins deux chances contre une de prendre naissance. Mais il ne faut pas demander à cette déduction autre chose qu'une vague indication.

En effet, si l'on cherche à approfondir davantage et en particulier si l'on tient compte des notions de « capacité affinitaire » des différents radicaux, ainsi que de leurs « aptitudes migratrices » respectives (1) (ces deux facteurs intervenant simultanément dans le cas des pinacones envisagées) on se heurte bientôt à des contradictions entre les résultats expérimentaux et les déductions d'ordre théorique.

Il est d'ailleurs vraisemblable, comme l'ont déjà fait remarquer Meerwein (2) puis plus récemment Auwers (3), qu'en dehors des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices des radicaux substituants, interviennent d'autres facteurs, par exemple, « des facteurs stériques » tels que la stabilité relative de chacune des deux pinacolines théoriquement possibles.

Aussi, en dernière analyse nous semble-t-il plus prudent de rester sur le terrain des faits.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie Générale.)

(1) Pour la bibliographie de cette question, voir : Bertil Nyberg, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1960; Orékhoff, *Revue générale des Sciences*, 1923, p. 264; Tiffeneau et Orékhoff, *Bull.*, 1924, t. **35**, p. 1650, puis J. Leers, *Thèse de Doctorat de l'Université* de Lyon, 1925.

(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 216, en note.

(3) Auwers, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 1051; Extrait, *Bull.*, mars 1925, p. 428.

N° 64. — Les hydrates de l'éther méthylique du méthylaminoéthylphénylcarbinol. (Ephédrine synthétique). par Walter DULIÈRE.

(8.2.1926.)

En poursuivant l'étude de la fixation des amines sur les oxydes d'alcoylpropyle-α-phényl-γ-chlorés qui nous a conduit à une série de corps décrits dans un précédent mémoire, nous avons obtenu un dérivé dont les nombreux hydrates méritent une description particulière.

Il s'agit de l'éther méthylique d'une éphédrine synthétique signalée en 1907 par M. Fourneau (1), le méthylaminoéthylcarbinol :

$$O \begin{cases} CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2NHCH^3 \end{cases}$$

Il a été préparé de la façon suivante :

47 gr. d'oxyde de méthylpropyle-α-phényl-γ-chloré ont été mis en contact en tube scellé avec 35 gr. de monoéthylamine. Une chauffe de 10 heures à 70° environ a fait apparaître une certaine quantité de cristaux mélangés à un liquide séparé en deux couches. Les cristaux, d'après l'analyse, sont uniquement constitués par du chlorhydrate de méthylamine. Les deux couches liquides, fortement basiques toutes deux, ont été soumises, chacune séparément, à la distillation sous pression réduite.

La couche inférieure, la moins volumineuse, abandonna tout d'abord une petite quantité d'éther chloré qui n'avait pas réagi. puis distilla à la température fixe de 155°, sous une pression de 15 mm. de mercure.

Le produit. pur dès la première distillation, est un liquide visqueux, jaune doré, très insoluble dans l'eau, de densité 0,993 à 15°. Les mélanges réfrigérants ordinaires ne parviennent pas à le solidifier.

Plongé dans l'air liquide il se prend en une masse cristalline qui ne fond qu'à la température de + 7°.

Son analyse montre à l'évidence qu'il s'agit de la base secondaire obtenue par substitution d'une molécule de monoéthylamine au chlore de l'oxyde chloré. (Voir la formule plus haut.)

Son chlorhydrate est une poudre blanche, cristalline, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui fond à 117° au bloc Maquenne et à l'appareil de Roth.

Analyses. Neutralisation. 1° 0gr,219 de la base ont été neutralisés par 12 cc. de HCl $n/10$ contre 12cc,2 prévus par la théorie;

2° 0gr,0532 ont été neutralisés par 3 cc. de H^2SO^4 $n/10$. Calculés 2cc,9.

Dosage de N au Kjeldahl. NH^3 fourni par 0gr,263 de substance a été neutralisé par 14cc,5 de H^2SO^4 $n/10$. N 0/0 : calc. 7,7; trouvé 7,8.

Dosage du chlore. 0gr,263 de chlorhydrate ont donné 0gr,0305 de AgCl. Cl 0/0 : calculé 16; trouvé 16,3.

(1) E. Fourneau, Éphédrines synthétiques, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6], t. 25, p. 600.

L'extrême insolubilité de cette base en rend la neutralisation difficile par une solution diluée d'acide chlorhydrique ou sulfurique. A froid, nous verrons qu'il se forme un hydrate solide, insoluble, que l'acide n'attaque que lentement; à chaud le produit reste longtemps à l'état de gouttelettes liquides qui gardent la réaction basique malgré l'acidité du milieu, avant de disparaître peu à peu par neutralisation,

La couche supérieure distille vers 270° sous une pression de 15 mm. de mercure. C'est une huile épaisse de densité 1,0181 à 20°. Fortement basique, elle donne avec HCl un chlorhydrate très soluble dans l'eau et facilement cristallisable.

Les résultats des analyses correspondent à ceux d'une base tertiaire, formée par la réaction de deux molécules d'oxyde chloré sur une molécule de monométhylamine :

$$[C^6H^5\text{-}CH(OCH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2]^2NCH^3$$

Analyses. — 0gr,221 de base ont neutralisé 7cc,3 de H^2SO^4 *n*/10. Il aurait fallu théoriquement 6cc,75.

0gr,365 de chlorhydrate ont donné 0gr,049 de AgCl. Calculé Cl 0/0 : 9, 76. Trouvé 10,10.

Remarquons que la réaction de l'amine sur le dérivé chloré conduit à l'obtention non de chlorhydrates, comme on pourrait s'y attendre, mais de bases libres. Le mécanisme est identique à celui des réactions dont nous nous sommes occupé dans notre précédent mémoire auquel nous renvoyons.

Ajoutons aussi que la base tertiaire se forme avec une facilité et en quantité toujours plus considérable que la base secondaire. Dans presque tous les essais que nous avons tentés ultérieurement, nous n'avons réussi à obtenir que des traces de base secondaire, bien qu'opérant dans des conditions qui nous ont paru identiques.

LES HYDRATES DE L'ÉTHER D'ÉPHRÉDRINE

La base secondaire dont nous venons de parler et qui correspond à l'éther méthylique d'une éphédrine, se fait remarquer par les caractères très particuliers de ses hydrates. En contact avec l'eau, cette base liquide se transforme aussitôt en paillettes cristallines complètement insolubles. Ces cristaux ne sont pas la base solidifiée, car placés sous exsiccateur en présence de KOH ou de P^2O^5, ou soumis à une pression réduite, ils diminent en poids et se liquéfient, pour se solidifier à nouveau dès qu'il sont remis au contact d'une atmosphère humide. Il s'agit donc bien d'hydrates et l'étude ultérieure que nous en avons faite, a montré que l'on se trouve en présence non pas d'un hydrate unique mais d'une série d'hydrates.

Malheureusement leur multiplicité et leur grande sensibilité à la température et au degré d'humidité de l'air ambiant en a rendu l'analyse difficile. Nos premiers essais quantitatifs pour déterminer leur composition chimique nous ont permis d'en obtenir quatre différents, distants l'un de l'autre par une demi-molécule d'eau, en commençant par celui avec une demie molécule. Ils ont ainsi respectivement 1/2 H^2O, 1 H^2O, 1 1/2 H^2O et 2 H^2O.

L'existence de ces hydrates est essentiellement conditionnée par la température et l'humidité de l'air. Le plus riche, celui avec $2H^2O$ a été obtenu dans une atmosphère saturée d'eau à $+4°$.

La base ne retient que faiblement son eau d'hydratation. Soumise à une atmosphère desséchée, à une pression réduite ou à une température supérieure à 25°, elle l'abandonne complètement en même temps qu'elle perd son état cristallin et redevient le liquide visqueux qu'elle est à l'état anhydre.

Il nous a paru intéressant de rechercher quelles étaient les tensions de ces différents hydrates. Nous avons dû renoncer pour les connaître à nous servir du tensimètre différentiel de Frowein qui nécessite un vide auquel ne résiste aucun d'eux. Nous avons obtenu par contre de bons résultats en suivant uue méthode déjà utilisée par Müller-Erzbach (1). qui consiste à placer l'hydrate dans une atmosphère de tension de vapeur connue, produite par une solution convenablement diluée d'acide sulfurique. La méthode repose sur le principe que l'hydrate et la solution sulfurique doivent être considérés comme ayant une tension identique lorsque, enfermés dans un même espace clos, aucun d'eux ne cède de l'eau à l'autre On connaît, grâce aux tables de Regnault, de Sorel, et d'autres, les tensions de vapeur qui correspondent à ces mélanges en proportions variables d'acide sulfurique et d'eau. Müller-Erzbach a pu constater à l'examen des tables de Regnault que la température n'a que peu d'influence sur la tension relative de ces différents mélanges. (La tension relative est la tension par rapport à celle de l'air saturé supposée égale à 100). Cet auteur a pu établir ainsi une table des tensions relatives se rapportant aux diverses densités des solutious aqueuses d'acide sulfurique. Plus récemment, R. E. Wilson (2), a donné une table plus exacte des tensions relatives aux différentes températures d'après les données de Dieterici, Burt, Sorel et Briggs. Ce sont ces chiffres que nous avons utilisés.

Cette méthode pouvait, en ce qui nous concerne, présenter le sérieux inconvénient de mettre un corps liquide à réaction fortement basique à proximité de solutions d'acide sulfurique à même de l'absorber, d'où une cause d'erreur possible dans nos pesées pour la détermination des hydrates. En fait, rien de pareil ne se passe. Placée dans un exsiccateur à acide sulfurique, la base à l'état anhydre n'est sensiblement absorbée que si l'acide se trouve à l'état concentré. Encore l'absorption ne se produit-elle que très lentement. En présence de la solution la plus concentrée que nous avons employée (D. 1322) l'absorption au bout de 48 heures ne dépassait pas dans une expérience 2 mg. sur 157 mg. Par contre, à l'état d'hydrate, aucune absorption ne se produit hormis celle de l'eau d'hydratation. Au point d'équilibre, à température fixe, le poids de la base hydratée reste constant.

Voici comme nous avons opéré. Dans une série de flacons cylindriques à large ouverture pouvant se boucher à l'émeri très hermé-

(1) *Zeit. phyzik. Ch.*, t. **19**, p. 135.
(2) R. E. Wilson, *J. ind. Eng. chem.*, 1921, t. **13**, p. 326.

tiquement, nous avons versé cinquante centimètres cubes environ d'une solution de H^2SO^4 de densité différente pour chacun d'eux. Cette quantité est suffisante pour que les traces infimes d'eau absorbée ou abandonnée par la solution ne modifient pas la tension de vapeur.

Un dispositif, trépied en verre on anse métallique fixée à la partie inférieure du bouchon, nous a permis de maintenir dans chaque flacon à cinq ou six centimètres au-dessus de la surface libre du liquide une quantité très exactement pesée de substance, déposée sur un verre de montre. Le flacon bien bouché était alors placé dans une chambre spéciale, dont la température très fixe ne variait que de $\pm 0,1°$ en 24 heures. La substance était pesée chaque jour jusqu'à poids constant, les pesées étant faites aussi vite que possible. L'équilibre s'établissait généralement en moins de quarante-huit heures grâce à la facilité avec laquelle la base comme aussi les solutions d'acide perdent et absorbent l'eau suivant le degré d'humidité de l'atmosphère ambiante.

Densité des mélanges	A 14°,5		A 17°	
	T. R.	T. A.	T. R.	T. A.
1000..........	100	12,38	100	14,53
1010..........	—	—	—	—
1030..........	98,5	12,19	—	—
1040..........	—	—	—	—
1047..........	—	—	—	—
1061..........	—	—	—	—
1080..........	—	—	—	—
1107..........	—	—	92,5	13,44
1129..........	—	—	—	—
1156..........	—	—	—	—
1193..........	—	—	81	11,66
1198..........	—	—	—	—
1200..........	78,4	9,7	—	—
1210..........	—	—	—	—
1222..........	—	—	—	—
1238..........	—	—	—	—
1249..........	—	—	—	—
1258..........	—	—	—	—
1277..........	—	—	—	—
1280..........	65,7	8,13	—	—
1281..........	—	—	—	—
1291..........	—	—	—	—
1322..........	—	—	—	—

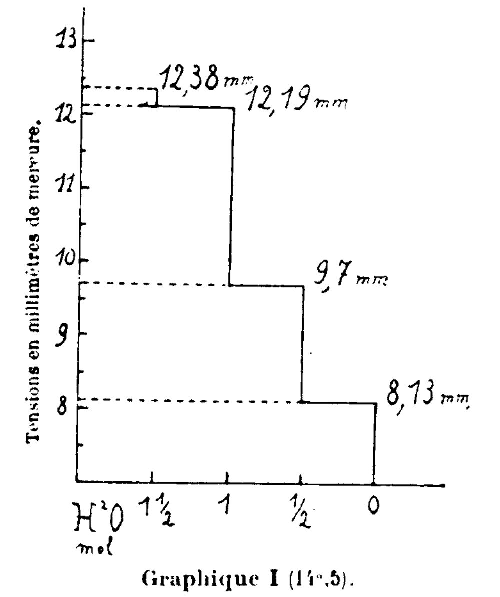
Nous arrivions ainsi à connaître par le poids de la substance son degré d'hydratation pour une tension donnée. La même détermination répétée avec des solutions plus ou moins diluées, par conséquent à des tensions plus élevées ou plus basses, nous a permis de saisir par tâtonnement la tension correspondant à l'hydrate pur.

La quantité de substance employée dans chaque essai a été approximativement de 0gr,2 ce qui donne, pour les quatre hydrates en question, des différences de poids de l'ordre suivant :

Base	Hydrate à 1/2 aq.	à 1 aq.	à 1 1/2 aq.	à 2 aq.
0,200	0,210	0,220	0,230	0,240

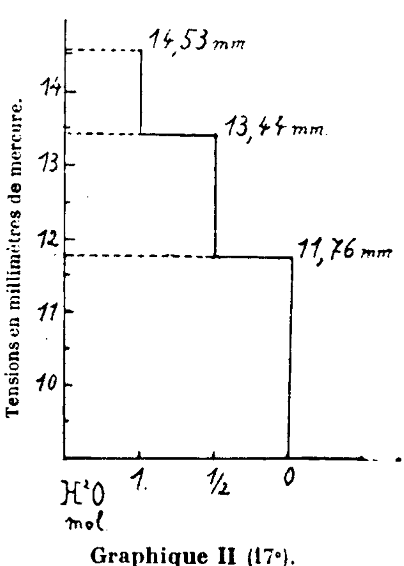
Les chiffres trouvés ne se sont pas écartés des chiffres calculés à plus de ± 2,5 0/0 du poids d'eau correspondant à l'hydrate.

Nous avons déterminé les tensions à deux températures différentes, à 14°,5 et à 17°. Dans le tableau. nous avons rassemblé dans la première colonne toutes les densités des mélanges d'acide sulfurique et d'eau que nous avons employés, nous avons indiqué en regard dans les colonnes marquées (T. R.) les tensions relatives de vapeur de ces solutions calculées d'après la table de Wilson pour les températures utilisées, enfin, dans les colonnes marquées (T. A.) sont renseignées les tensions absolues de vapeur exprimées en millimètres de mercure correspondant aux densités critiques de nos mélanges, c'est-à-dire aux densités correspondant



Graphique I (14°,5).

Tension de vapeur de l'eau : 12mm,38 de Hg.



Graphique II (17°).

Tension de vapeur de l'eau : 14mm,530 de Hg.

aux tensions des hydrates purs. Les tensions absolues sont déduites des tensions relatives.

Ces déterminations nous ont donné les résultats suivants, qui expriment en mm. de Hg. les tensions de vapeur des différents hydrates aux deux températures étudiées :

	1/2 aq.	1 aq	1 1/2 aq.
A 14°,5..........	8,13	9,7	12,19
A 17°............	11,76	13,44	—

Nos résultats sont représentés par les deux graphiques I et II où sont portées en ordonnées les tensions exprimées en mm. de mercure, et en abscisses le nombre de molécules d'eau d'hydratation. On y voit la ligne caractéristique en escaliers que suit la tension des hydrates à mesure qu'ils s'appauvrissent ou s'enrichissent en eau. Ces sortes de graphiques sont suffisamment connus pour que nous n'ayons pas à les interpréter plus longuement.

Nos déterminations ont été répétées un grand nombre de fois, en passant d'un hydrate plus élevé à un autre moins élevé et vice-versa.

L'hydrate à 2 aq. a une tension de vapeur élevée que nous n'avons pas déterminée; il se forme à des températures plus basses que nous ne pouvions maintenir suffisamment fixes.

CHALEURS D'HYDRATATION

Nous pouvons, de nos observations, dégager une autre donnée.

La détermination à deux températures différentes des tensions de vapeur correspondant aux divers hydrates permet, en effet, de calculer la chaleur de formation correspondant à chacun d'eux, c'est-à-dire, la chaleur que dégage la fixation d'une molécule-gramme d'eau soit sur la base anhydre, soit sur l'hydrate immédiatement inférieur à celui dont on recherche la chaleur de formation.

Le point de départ en est la formule que fournit la thermodynamique par rapport aux hydrates :

$$\frac{dln\mathrm{P}}{d\mathrm{T}} = \frac{q+l}{\mathrm{RT}^2} \qquad (1)$$

dans laquelle q représente la chaleur absorbée par l'arrachement à l'hydrate d'une molécule-gramme de H^2O à l'état liquide, l celle qui correspond à la vaporisation de cette eau, et P la tension de décomposition de l'hydrate à la température absolue T. Le remplacement de l par sa valeur déduite de l'équation de Clapeyron-Clausius donne :

$$\frac{dln\frac{\mathrm{P}}{p}}{d\mathrm{T}} = \frac{q}{\mathrm{RT}^2} \qquad (2)$$

où p représente la tension de vapeur de l'eau pure à la même température absolue T.

Si nous considérons deux températures voisines $T_1 T_2$, nous avons par intégration de (2) en posant $\frac{P_1}{p_1} = F_1$ et $\frac{P_2}{p_2} = F_2$:

$$ln \frac{F_1}{F_2} = \frac{-q(T_2 - T_1)}{0,002 T_1 T_2}$$

d'où :

$$-q = \frac{2,303 \times 0,002 \times T_1 T_2 (\log F_1 - \log F_2)}{T_2 - T_1}$$

Appliquons cette formule à l'étude des deux hydrates dont nous avons déterminé les tensions de vapeur aux températures de 14°,5 et de 17°, soit aux températures absolues de 287°,5 et de 290°.

I. *Hydrate à une demi-molécule d'eau.*

Les rapports F_1 et F_2 ont ici pour valeurs respectives 0,657 et 0,81. Ces chiffres donnent pour q la valeur de 13,96 calories.

II. *Hydrate à une molécule d'eau.*

Le rapport F_1, à 14°,5 est égal à 0,784. Le rapport F_2, à 17°, est égal à 0,925.

Ce qui donne pour q une valeur de 11 calories.

Ainsi donc la fixation de la première eau d'hydratation s'accompagne par molécule-gramme de H^2O de 13,9 calories, la seconde de 11 calories.

(Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Louvain. Professeur, F. Malengreau, directeur.)

N° 65. — Action d'une haute température et de la pression sur quelques dérivés de l'acide benzoïque ; V. IPATIEF, N. ORLOF et A. PETROF.

(2).2.1926.)

Dans un article de V. Ipatief et N. Orlof sur la condensation du phénol avec les alcools méthylique et éthylique (1), nous avons exprimé la supposition que la formation d'alcoylphénols peut se faire par voie de transformation isomérique des éthers-oxydes correspondants, à une haute température et sous pression. Dans le

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925.

présent article, nous avons essayé d'expliquer l'influence de ces facteurs sur quelques dérivés de l'acide benzoïque.

Selon Cahours (1), le chauffage de l'éther méthylique de l'acide salicylique avec un excès de baryte anhydre donne de l'anisol et du carbonate de baryum. Exactement de la même façon, le chauffage avec la baryte de l'éther éthylique de l'acide salicylique, conduit, suivant Cahours (2) et Baly (3), à la formation de phénétol. Désirant établir si réellement la baryte caustique est nécessaire pour l'enlèvement de CO^2, nous avons entrepris la décomposition des éthers méthylique et éthylique de l'acide salicylique sans oxyde de baryum dans la bombe d'Ipatief. Par chauffage à 340-350° pendant 2 à 3 heures on a obtenu avec un bon rendement, jusqu'à 60-70 0/0, de l'anisol, ou du phénétol, respectivement.

Le reste était du phénol, 15 0/0, et une matière résinifiée.

La pression avait atteint 170 atm., et dans quelques expériences, ponr obtenir une pression plus forte, on comprimait encore de l'hydrogène dans l'appareil. L'élévation de la pression n'a toutefois manifesté aucune influence sur le rendement en les divers produits de la réaction. L'analyse des gaz a donné en moyenne les résultats suivants :

$$C^2O — 64\ 0/0;\quad C^6H^4 — 33\ 0/0;\quad CO — 1\ 0/0.$$

Ainsi l'enlèvement de CO^2 se fait sans oxyde de baryum, et le rôle de ce dernier dans la réaction de Cahours et de Baly se ramène à la formation d'un phénolate de baryum non volatil, ce qui permet d'élever la température de la réaction.

Désirant continuer l'étude de la réaction des hautes températures sur d'autres dérivés de l acide benzoïque, nous avons préparé l'éther méthylique de l'acide méthylsalicylique et l'éther méthylique de l'acidé *p*-méthoxybenzoïque, les deux par passage d'un courant de HCl dans la solution des acides correspondants dans l'alcool méthylique.

L'effet du chauffage sur les deux isomères indiqués s'est trouvé différent. L'éther méthylique de l'acide méthylsalicylique, après avoir été chauffé à 400-430° pendant 4 heures, s'est montré parfaitement inaltéré. Par chauffage à la même température et pendant deux heures de l'éther de l'acide *p*-méthoxybenzoïque il s'est produit un changement moléculaire accompagné d'une décomposition profonde, d'une scission de la molécule d'éther. Dans les gaz, outre l'anhydride carbonique, on trouva une grande quantité d'éthylène, et dans la bombe du charbon et une résine, desquels, au moyen de l'éther, on a pu extraire une petite quantité d'anisol et de l'éther de l'acide *p*-méthoxybenzoïque non décomposé.

Ensuite furent soumis à une haute température : l'éther phénylique de l'acide *o*-oxybenzoïque (salol), l'acide *o*-nitrobenzoïque et son sel de baryum, ainsi que l'acide *p*-nitrobenzoïque. Le chauffage

(1) *C. R.*, t. 41, p. 69 ; t. 48, p. 65 ; t. 52, p. 327 ; t. 74, p. 298.
(2) *C. R.*, t. 74, p. 314.
(3) *C. R.*, t. 70, p. 269.

du salol dans la bombe de V. Ipatief, jusqu'à 400-420°, pendant 2 heures, a donné, outre la xanthone et le phénol indiqués par Grœbe (1), une petite quantité d'éther diphénylique.

Ce dernier, d'ailleurs, ainsi que nous nous en sommes convaincus, se forme toujours dans la distillation du salol, sous la pression ordinaire.

L'acide o-nitrobenzoïque a été chauffé avec de l'eau et de l'alumine pendant 2 heures vers 310°, et son sel de baryum avec de l'eau seulement à la même température et pendant le même temps. Le résultat fut le même dans les deux cas : une petite quantité de nitrobenzène, 2 à 3 0/0, une décomposition profonde avec formation de charbon et de résine. L'acide *p*-nitrobenzoïque dans les mêmes conditions ne donne même pas de traces de nitrobenzène, et la majeure partie de la masse est transformée en une masse charbonneuse.

N° 66. — Méthode pour déterminer l'isomérie cis-trans des corps cycliques; par M. G. VAVON.

(10.2 1926.)

La détermination de l'isomérie cis-trans des composés cycliques constitue un problème délicat souvent difficile à résoudre.

Lorsque le corps est bisubstitué et qu'il présente deux fonctions capables de réagir l'une sur l'autre, la formation d'un dérivé intramoléculaire (anhydride, lactame, etc...) caractérise l'isomérie cis.

Dans le cas où les deux substitutions sont identiques et où la formule est susceptible de présenter un plan de symétrie, l'isomère trans peut être dédoublable en deux corps actifs, tandis que le cis est toujours indédoublable par nature (2).

En dehors de ces cas particuliers nettement tranchés, on n'avait guère jusqu'à ces dernières années, d'autre ressource que de considérer comme isomère trans, le corps le plus stable et ayant le point de fusion le plus élevé, ceci par analogie avec les quelques cas connus par ailleurs.

Depuis quelque temps on dispose de nouvelles méthodes.

Bœseken (3) et ses élèves étudiant les α-diols cycliques ont montré que l'isomère cis forme un complexe avec l'acide borique et augmente beaucoup la conductibilité de cet acide en solution aqueuse. De plus le cis donne un produit de condensation avec l'acétone. Le trans ne donne rien de tel.

Cette double règle vaut, pour les cyclopentanediols, mais elle est partiellement en défaut pour les cyclohexanediols; dans ce cas les deux isomères sont en effet sans action sur l'acide borique.

v. Auwers comparant quelques dérivés cyclohexaniques obte-

(1) *C. R.*, t. **254**, p. 281.

(2) Le cis pourrait être dédoublable si l'on supposait le cycle rigide et non plan.

(3) *R. Tr. Ch. P.-B.*, 1921, t. **40**, p. 354-380.

nus par la méthode de MM. Sabatier et Senderens aux mêmes dérivés obtenus par hydrogénation au platine a trouvé une différence systématique dans les constantes physiques des deux séries : la densité et l'indice sont plus petits, la réfraction moléculaire plus grande pour les premiers corps que pour les seconds.

Aux premiers, v. Auwers attribue la constitution trans, aux seconds la constitution cis (1), par analogie avec ce que l'on observe sur les dérivés aromatiques isomères de position : pour ceux-ci la densité et l'indice sont d'autant plus grands et la réfraction moléculaire d'autant plus petite que les substitutions sont plus rapprochées.

Cette hypothèse trouve une vérification directe dans le cas suivant : les deux amines cis et trans correspondant à l'oxime de l'isophorone-carbonate d'éthyle ont été obtenus par Skita (2); or celle qui donne une lactame, c'est-à-dire l'amine cis, présente la plus grande densité, le plus grand indice, la plus faible réfraction moléculaire.

Skita (3) étudiant l'isomérie des dérivés cyclohexaniques est arrivé à la conclusion suivante : dans l'hydrogénation des corps non saturés, le milieu acide favorise la formation de l'isomère cis, le milieu neutre ou basique la formation de l'isomère trans (l'isomérie trans étant déterminée par la règle de v. Auwers).

MM. Chavanne et Becker (4) étudiant l'hydrogénation des xylènes ont montré que le carbure obtenu est différent suivant qu'on emploie le nickel ou le platine ; le dérivé trans domine dans le premier cas, le dérivé cis dans le second.

Une étude des cyclohexanols orthosubstitués a conduit MM. Godchot et Bedos (5) à considérer comme isomère cis l'alcool obtenu en faisant agir un magnésien sur l'oxyde de cyclohexène d'après la réaction suivante :

```
  / \                          / \
 /  H \                       /  H-|-O-Mg-I
|      |>O + R-Mg-I   ->     |     |
 \  H-/                       \  H-|-R
  \ /                          \ /
```

Il est naturel d'admettre pour l'oxyde de cyclohexène la formule ci-dessus où les deux hydrogènes figurés sont en cis ; s'il n'y a pas de transposition au cours de la réaction, l'alcool obtenu aura lui aussi la constitution cis.

Dans le cas des ortho-méthylcyclohexanols, le dérivé cis (ainsi défini) a une densité plus faible et un indice plus petit que l'isomère trans, à l'encontre de ce que donne la règle de v. Auwers.

Cette rapide esquisse suffit à montrer la difficulté du problème,

(1) v. Auwers. *Lieb. Ann.*, 1920, t. **420**, p. 92.
(2) Skita, *D. ch G.*, 1907, t. **40**, p. 4167; *Lieb. Ann.*, 1922, t. **427**, p. 92.
(3) Skita, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 1.
(4) Chavanne et Becker. *Bull. Soc. chim. Belge*, 1922, t. **31**, p. 95.
(5) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1451.

le peu de méthodes générales dont on dispose et l'intérêt qu'il y aurait à en trouver de nouvelles.

La théorie de l'empêchement stérique me paraît susceptible d'apporter une contribution importante à l'étude de ce problème (1).

Empêchement stérique.

La notion d'empêchement stérique précisée et développée par Victor Meyer se résume en ceci :

Quand au voisinage d'une fonction on remplace un hydrogène par un radical, les réactions de la fonction sont entravées par suite de l'*encombrement* apporté par le radical, encombrement qui se traduit par une *protection* de la fonction contre les molécules du réactif qui doivent cheminer jusqu'à elle afin de réagir.

Cette théorie a suscité un grand nombre de travaux. Si elle est assez bien vérifié par les premiers en date, elle est par contre battue en brèche dans bon nombre de mémoires publiés par la suite.

Aujourd'hui, elle paraît tombée dans l'oubli. Elle peut cependant rendre d'appréciables services.

Sans doute l'introduction d'un radical dans une molécule apporte autre chose qu'un encombrement de l'espace ; elle apporte une influence que, faute de mieux, j'appellerai effet chimique du radical.

L'effet chimique varie essentiellement avec les réactions, entravant l'une, facilitant l'autre.

L'effet stérique, au contraire, se fait sentir, sinon avec la même intensité, du moins *dans le même sens* pour toutes les réactions qui se font directement sur la fonction envisagée.

La résultante de ces deux effets, seule est accessible à l'expérience. Elle pourra être de sens opposé à l'effet stérique.

Toutefois si l'on considère seulement des radicaux à individualité chimique peu marquée comme les radicaux alcoyles, l'effet chimique sera faible et contrariera peu l'empêchement stérique.

Restreinte à ce domaine qui ne contient plus que la comparaison de corps homologues ou isomères, la théorie de l'empêchement stérique se trouve en accord avec bon nombre de réactions.

Parmi ces réactions, je citerai l'éthérification des alcools par les acides organiques faibles, avec ou sans catalyseur et la saponification des éthers-sels (2), les réactions des cétones avec le bisulfite de soude, l'hydroxylamine, la phénylhydrazine (3).

(1) J'ai déjà attiré l'attention des chimistes sur ce point dans une conférence faite au laboratoire de M. Haller. *Revue générale des Sciences*, 1924, p. 505.

(2) Menschutkin, *Ann. de Ch. et Ph.* (5), t. **20**, p. 289 ; t. **23**, p. 14 ; t. **30**, p. 81. — A. Haller, *C. R.*, t. **109**, p 113. — Petrenko-Kritschenko. Bogatsky, Lubman, *Zeit. phys. Ch.*, 1925, t. **115**, p. 289. — Wegscheider, *Mon.*, t. **16**. p. 75 ; t. **21**, p. 787 ; t. **33**. p. 357. — Anschütz. *D. ch. G.*, t. **30**, p. 562. — Blaise, *C. R.*, t. **108**, p. 676. — Kellas, *Zeit. phys. Ch.*, t. **24**, p. 221. — Smith et Olsson, *Zeit. phys. Ch.*, 1925, t. **118**. p. 99.

(3) Baum, *D. ch. G.* (4), t. **28**, p. 3207. — A. Haller, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 1086. — Petrenko, Kritschenko et Eltchaninoff, *J. Soc. Ch. Russe*, t. 35, p. 146. — Stewart, *Chem. Soc.*, t. **87**, p. 185 et 410.

Si l'on applique la théorie de l'empêchement stérique aux isomères cis-trans, *en s'en tenant aux réactions pour lesquelles elle a fait ses preuves par ailleurs*, on aura les plus grandes chances de succès : l'effet chimique du radical doit en effet être assez semblable dans les deux isomères ; l'effet stérique sera au contraire très différent, surtout dans le cas des dérivés α, pour lesquels le radical est voisin de la fonction dans le dérivé cis et séparé d'elle par le plan du cycle dans le dérivé trans.

L'effet stérique sera donc dominant. Par suite *les réactions des dérivés cis seront plus lentes que celles des dérivés trans et ceci d'autant plus que le radical sera plus ramifié, plus encombrant au voisinage immédiat de son point d'attache.*

Hydrogénation catalytique.

Parmi les réactions sensibles à l'empêchement stérique je signalerai tout spécialement l'hydrogénation catalytique par le noir de platine.

Ce fait a été établi sur les acides cinnamiques suivants :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H \qquad C^6H^5\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CO^2H$$

$$C^6H^5\text{-}CH{=}C(CH^3)\text{-}CO^2H \qquad C^6H^5\text{-}C(CH^3){=}C(CH^3)\text{-}CO^2H$$

ainsi que leurs éthers méthyliques et éthyliques (1) ; sur les heptène isomères (2) :

$$C^3H^7\text{-}CH{=}CH\text{-}C^2H^5 \qquad (CH^3)^2{>}C{=}CH\text{-}C^3H^7$$

$$(C^2H^5)^2{>}C{=}CH\text{-}CH^3 \qquad (CH^3)^2{>}C{=}C{<}(CH^3)(C^2H^5)$$

sur les nonanones suivantes (3) :

$$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7 \qquad (CH^3)(C^2H^5){>}CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$$

$$(CH^3)(C^2H^5){>}CH\text{-}CO\text{-}CH{<}(CH^3)(C^2H^5) \qquad (CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C{\equiv}(CH^3)^3$$

(1) Vavon et Husson, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 989.
(2) Vavon et Kleiner, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 401.
(3) Vavon et Ivanoff, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 453.

Ceci résulte également d'un travail récent de Lebedef, Kobliansky et Yakubchick sur l'hydrogénation des corps éthyléniques (1).

L'hydrogénation est d'autant plus difficile que les radicaux sont plus nombreux ou plus ramifiés au voisinage de la double liaison à saturer.

L'effet stérique est donc dominant dans les hydrogénations au noir de platine.

Ce fait va nous permettre de *prévoir* lequel des deux alcools cis et trans se formera dans l'hydrogénation catalytique d'une cétone cyclique substituée.

Raisonnons sur le cas simple de l'α-propyl-cyclohexanone pour laquelle l'expérience a été faite.

Considérons le schéma employé habituellement pour représenter une telle cétone.

C^3H^7

C=O

Les deux valences qui relient l'oxygène au carbone sont dans un plan perpendiculaire au plan de l'hexagone ; l'une est en dessus de ce plan, l'autre en dessous, l'une est en cis, l'autre en trans par rapport à C^3H^7. Si la molécule d'hydrogène atteint la fonction cétone par la partie inférieure du plan du cycle elle rompt la valence trans ; l'atome d'hydrogène qui se fixe sur le carbone est lui-même en trans (2) et par suite l'oxhydrile en cis par rapport à C^3H^7. *On a ainsi l'alcool cis* (I).

Si la molécule d'hydrogène atteint la fonction cétone par la partie supérieure, il se fait au contraire l'alcool trans (II).

(I) C^3H^7 — C=O — H–H → C^3H^7 — OH — C — H

(II) C^3H^7 — H–H — C=O → C^3H^7 — H — C — OH

Or le radical C^3H^7 protège la fonction cétone contre les molécules qui viennent de la partie supérieure, il protège la valence cis ; il ne protège pas la valence trans. L'hydrogénation se fera donc le plus

(1) LEBEDEV, KOBLIANSKY, YAKUBCHICK, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 417.

(2) Ce raisonnement suppose exact le principe de l'addition cis. Ce principe semble bien établi pour les hydrogénations catalytiques dans le cas des corps acétyléniques. BOURGUEL. *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1755.

souvent suivant le schéma (I). *L'alcool formé sera un mélange riche en isomère cis.*

En résumé la théorie de l'empêchement stérique conduit aux conclusions suivantes : *Par hydrogénation catalytique au noir de platine d'une cétone cyclique α-substituée, on obtient un mélange à parties inégales des deux alcools isomères, le plus abondant étant l'isomère cis.*

L'alcool cis s'éthérifie plus lentement que l'alcool trans, les éthers cis se saponifient plus difficilement que les éthers trans.

Que donne l'expérience?

Je résumerai ici très brièvement les résultats obtenus sur les orthopropyl-orthocyclohexyl-cyclohexanols, sur les menthols, sur les bornéols, me proposant de développer ces résultats dans des mémoires qui paraîtront prochainement au *Bulletin.*

ORTHOPROPYLCYCLOHEXANOLS (en collaboration avec M. ANZIANI (1).

L'hydrogénation catalytique de l'orthopropylphénol ou de l'orthopropylcyclohexanone donne un mélange des deux alcools où domine nettement l'un des isomères que, dès maintenant j'appelle cis pour simplifier le langage.

L'alcool trans est préparé par hydrogénation de la propylcyclohexanone par le sodium et l'alcool, ou par isomérisation à 160°, du dérivé sodé de l'alcool cis. Chacun de ces alcools est purifié par saponification fractionnée et cristallisation répétée de son phtalate acide.

La vitesse d'éthérification peu différente quand on opère sans catalyseur est environ deux fois plus lente pour l'alcool cis que pour l'alcool trans quand on emploie l'acide acétique contenant 2 0/0 d'acide sulfurique (T = 39°).

La saponification est plus lente pour les éthers cis que pour les éthers trans, le rapport des vitesses est d'environ 2,5 pour les isovalérates (dans l'alcool à 75 0/0 T = 39°), de 3,5 pour les benzoates (dans l'alcool à 75 0/0, T = 17°), de 3,5 pour les succinates acides (dans l'eau, T = 17°) et de 5 pour les phtalates acides (dans l'eau, T = 17°).

ORTHOCYCLOHEXYLCYCLOHEXANOLS (en collaboration avec M. ANZIANI et M. HERYNK (1).

L'hydrogénation catalytique de la cyclohexylcyclohexanone en milieu acétique donne un mélange très riche en alcool cis qu'on purifie par cristallisation ou mieux par saponification partielle de son succinate acide.

L'alcool trans est préparé par hydrogénation de la cyclohexylcyclohexanone avec le sodium et l'alcool.

(1) Ces résultats ont été exposés à la Société chimique (section de Nancy), *Bull.* 1925, t. 37, p. 1125.

On le purifie par l'intermédiaire de son succinate acide.

L'éthérification est plus lente pour l'alcool cis que pour l'alcool trans, c'est ainsi que, toutes choses égales d'ailleurs on a 19 0/0 d'éthérifié pour le cis contre 27 0/0 pour le trans (acide acétique à 139°) et 19 0/0 pour le cis contre 53 0/0 pour le trans (acide acétique contenant 2 0/0 de SO^4H^2, à la température de 39°).

Le rapport des vitesses de saponification des éthers trans et cis est de 30 pour les succinates acides (eau ou alcool à 75 0/0, $T = 39°$).

MENTHOLS (en collaboration avec M. COUDERC (1).

A la menthone gauche $[\alpha]_{578} = -30°$ correspondent deux menthols, le menthol ordinaire $[\alpha]_{578} = -52°$ et un menthol droit liquide, le néomenthol (2) $[\alpha]_{578} = +22°$.

L'hydrogénation de la menthone gauche par le noir de platine, en solution dans l'éther, donne un mélange des deux alcools ayant un pouvoir rotatoire, d'environ $+12°$. Ce mélange contient donc 85 0/0 de néomenthol (isomère cis) contre 15 0/0 de menthol ordinaire (isomère trans).

En employant l'acide acétique comme solvant le néomenthol est encore le produit principal, toutefois le mélange est un peu moins dextrogyre $[\alpha]_{578} = +6°$.

Le néomenthol est purifié par cristallisation de son succinate acide.

L'éthérification est plus lente pour le néomenthol que pour le menthol ordinaire, c'est ainsi qu'on a dans les mêmes conditions comme fraction éthérifiée respectivement 7 0/0 contre 28 0/0 (avec l'acide acétique à 109°) 18 0/0 contre 29 0/0 (avec acide butyrique à 109°), 14 0/0 contre 52 0/0 (avec l'acide acétique contenant 5 0/0 d'acide chlorhydrique à la température de 40°).

La saponification est plus lente pour les éthers du néomenthol que pour ceux du menthol ordinaire; le rapport des vitesses est de 14 pour les isovalérates, de 25 pour les benzoates, de 32 pour les succinates acides, de 30 pour les phtalates acides (déterminations faites dans l'alcool à 75 0/0 à la température de 39°).

BORNÉOL et ISOBORNÉOL (en collaboration avec M. PEIGNIER (3).

Au camphre droit correspondent le bornéol droit et l'isobornéol gauche. On passe de la molécule de l'un à la molécule de l'autre en interchangeant l'atome d'hydrogène et l'oxhydryle de la fonction alcool. Quoique la formule soit plus compliquée ici que dans les cas précédents, on peut néanmoins considérer l'isomérie du bornéol, et de l'isobornéol comme une isomérie cis-trans et l'on doit s'attendre ici à des résultats analogues aux précédents.

En effet par hydrogénation catalytique en milieu acétique, le

(1) VAVON et COUDERC, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 405.
(2) PICKARD et LITTLEBURY, *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 109.
(3) VAVON et PEIGNIER, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 183.

camphre droit donne un mélange d'alcools contenant au moins 90 0/0 d'isobornéol gauche (isomère cis).

L'isobornéol s'éthérifie plus lentement que le bornéol : c'est ainsi que l'on a comme fraction éthérifiée toutes choses égales d'ailleurs 20 0/0 contre 38 0/0 (avec l'acide valérique à 100°), 14 0/0 contre 25 0/0 (avec l'acide acétique à 100°), 12 0/0 contre 46 0/0 (avec l'acide acétique contenant 1,8 0/0 d'acide sulfurique T = 39°), 10 0/0 contre 38 0/0 dans les conditions précédentes mais à 15°.

L'isobornéol décompose le magnésien du bromure d'éthyle plus lentement que ne le fait le bornéol.

Les éthers isobornyliques se saponifient plus lentement que les éthers bornyliques le rapport des vitesses étant de 7 pour les isovalérates, dans l'alcool à 96 0/0 et de 10 dans l'alcool à 75 0/0 (T = 39°), de 10 pour les benzoates dans l'alcool à 96 0/0 et de 17 dans l'alcool à 75 0/0 (T = 39°), de 24 pour les succinates acides dans l'eau à 16° et pour les phtalates acides de 5 dans l'alcool à 96 0/0, de 8 dans l'alcool à 75° et de 24 dans l'eau (T = 39°).

En résumé dans tous les cas étudiés, l'alcool obtenu par hydrogénation catalytique et ses éthers réagissent plus lentement que leurs isomères.

La différence dans les vitesses de réaction est plus marquée dans le cas des radicaux isopropyle et cyclohexyle que dans le cas du radical propyle.

C'est là précisément ce que laisse prévoir la théorie de l'empêchement stérique.

D'autre part pour les alcools ou les éthers liquides à la température ordinaire, la densité et l'indice sont presque toujours plus grands pour l'isomère cis (déterminé par la méthode de l'empêchement stérique) que pour l'isomère trans.

Ceci se vérifie sur les couples d'isomères suivants : propylcyclohexanols, isovalérates et benzoates de propylcyclohexyle, isovalérates et benzoates de bornyle et d'isobornyle.

Une seule exception a été constatée, dans le cas des isovalérates de menthyle et de néomenthyle, le cis ayant même densité que le trans et un indice un peu plus faible (1).

La concordance entre la méthode de v. Auwers et la mienne constitue un argument solide en faveur de chacune de ces méthodes.

Je poursuis actuellement l'étude de cette méthode en cherchant à l'appliquer aux corps cycliques en C^5, aux isomères éthyléniques cis-trans et aussi à des fonctions autres que la fonction alcool.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.)

(1) L'isomenthone a une densité plus grande que celle de la menthone. Cette dernière serait donc le dérivé trans (CH^3 par rapport à C^3H^7). Dans le néomenthol, CH^3 serait en trans par rapport à OH et à C^3H^7. Dans le menthol, CH^3 sera serait en cis par rapport à OH et en trans par rapport à C^3H^7. Chacun de ces dérivés, menthol et néomenthol serait à la fois un corps cis et un corps trans ; on comprend que la règle de v. Auwers ne puisse s'appliquer sans ambiguïté.

N° 67. — Contribution à l'étude de la stéréoisomérie géométrique dans la série cyclohexanique. Mémoire VI : Menthols et menthone ; par M. Pierre BEDOS.

(25.2.1926.)

Nous avons montré antérieurement (1), en collaboration avec M. Godchot, que l'action de l'acide hypochloreux sur le Δ_3-méthylcyclohexène conduit à un mélange de deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols stéréroisomères qui ne diffèrent que par l'orientation de l'oxhydryle dans l'espace et par suite correspondent à une même chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur ces deux alcools chlorés nous avait fourni deux diméthyl-2.5-cyclohexanols, par remplacement de l'atome de chlore par le radical méthyle ; l'un de ces diméthyl-2 5-cyclohexanols avait pu être obtenu isolément dans l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène.

Il nous a paru intéressant de rechercher si ces méthodes de synthèse de cyclohexanols disubstitués en position 2.5 pouvaient également permettre l'obtention de menthols stéréoisomères (isopropyl-2-méthyl-5-cyclohexanols). L'exposé de ces recherches fera l'objet du présent mémoire.

Si on fait exception des menthols actifs, qui sont en dehors du cadre de nos recherches, la théorie permet de prévoir deux menthones stéréoisomères et quatre menthols correspondant deux à deux à chacune de ces menthones. Plusieurs menthols inactifs ont été décrits par divers auteurs, et, lorsqu'on fait la bibliographie de ces composés, il est souvent fort difficile de savoir si tel menthol décrit par tel auteur est identique à tel autre signalé antérieurement, ou en est différent; aussi, resterons-nous très réservé sur ces considérations.

Urban et Kreemers (2), les premiers, en 1894, signalèrent un menthol inactif fusible à 31°, obtenu par réduction à l'aide du sodium et de l'éther aqueux d'une menthone inactive (Eb. = 205°, oxime F. 82°). Beckmann (3), en 1897, obtint un menthol inactif fusible à 49-51°, par dédoublement de la phényl-uréthane du menthol actif. Brunei (4) décrivit ensuite, sous le nom de « *thymomenthols* α *et* β », deux menthols fusibles respectivement vers — 5° et à 28°, fournissant tous deux le même succinate acide (F. 80°) et le même phtalate acide (F. 128°) de « β-*thymomenthyle* » ; ces deux menthols, obtenus par hydrogénation catalytique du thymol à l'aide du nickel réduit, correspondaient à une même « *thymomenthone* ». Pickard et Littlebury (5), en 1912, isolèrent deux menthols correspondant à la menthone de M. Brunei, l'un fusible à 34° (phtalate acide F. 130°), l'autre, le « *néomenthol* », fusible à 51° (phtalate acide F. 177°). Enfin, Wal-

(1) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1637 et 1926, t. **39**, p. 83.

(2) Urban et Kreemers, *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. **12**, p. 1439.

(3) Beckmann *Journ. prakt. Ch.*, 1897, t. **55**, p. 14.

(4) Brunel, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 500.

(5) Pickard et Littlebury, *Journ. chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 109.

lach (1) semble avoir reproduit le menthol fusible à 31-32° par réduction d'une menthone inactive à l'aide du sodium et de l'alcool.

Mentionnons enfin que Kondakow (2), dans une bibliographie des menthols, signale un menthol inactif liquide obtenu par Baehr (Leipzig, 1898) et dont nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique. D'après Kondakow, le β-thymomenthol de Brunei serait vraisemblablement identique au menthol d'Urban et Kreemers ; le même auteur fait remarquer que le menthol de Baehr offre beaucoup de ressemblance avec l'α-thymomenthol de Brunel.

En résumé, il apparaît que les menthols inactifs fusibles vers 31-34° et vers 49-51° sont seuls bien caractérisés, et semblent correspondre à une même menthone (oxime F. 79-82°).

Nous avons vu dans les mémoires cités précédemment que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols et sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène conduit à des diméthyl-2.5-cyclohexanols stéréochimiquement différents de ceux qu'on obtient par hydrogénation du xylénol correspondant ; ce fait laissait prévoir qu'il en serait peut-être de même dans le cas des menthols, et qu'en soumettant à l'action du bromure d'isopropyl-magnésium, d'une part, les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, d'autre part, l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, on pourrait obtenir les deux nouveaux menthols stéréoisomères ; les recherches suivantes confirment cette manière de voir.

I. — Action du bromure d'isopropyl-magnésium sur les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols.

1° *Action du bromure d'isopropyl-magnésium sur le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 95\text{-}97°$.*

Le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 95\text{-}97°$ est traité par le bromure d'isopropyl-magnésium d'après le mode opératoire déjà signalé maintes fois dans les mémoires antérieurs ; les proportions utilisées sont les suivantes : magnésium 11gr,5, bromure d'isopropyle 60 gr., chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol 30 gr. L'allure de la réaction est la même que dans les autres cas étudiés ; nous devons signaler cependant que la deuxième phase de la réaction est d'une violence souvent dangereuse.

$$\text{(CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-OH, CH-Cl)} + C^3H^7MgBr \rightarrow \text{(CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgBr, CH-Cl)} + C^3H^8$$

$$\text{(CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgBr, CH-Cl)} + C^3H^7MgBr \rightarrow \text{(CH-CH}^3\text{, H}^2\text{C, CH}^2\text{, H}^2\text{C, CH-O-MgBr, CH-C}^3\text{H}^7\text{)} + Mg<^{Br}_{Cl}$$

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, 1913, t. 397, p. 218.
(2) KONDAKOW, *Journ. prakt. Chem.*, 1905, t. 72, p. 185.

Le produit, isolé comme d'ordinaire, est ensuite soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite : 120 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 95\text{-}97^\circ$, traités en quatre opérations, fournissent après cinq distillations les fractions suivantes :

1°.	$E_{13} = 54^\circ\text{-}56^\circ$	10 grammes
2°.	$E_{11} = 63^\circ\text{-}70^\circ$	24 —
3°.	$E_{11} = 76^\circ\text{-}85^\circ$	37 —
4°.	$E_{11} = 86^\circ\text{-}91^\circ$	22 —
5°.	Résidu	25 —

L'étude de la fraction $Eb_{11} = 86\text{-}91^\circ$, très riche en menthols sera seule exposée ici. La fraction $Eb_{11} = 76\text{-}85^\circ$ est constituée par un mélange de menthols et de produits de réactions secondaires à fonction alcoolique; ces derniers produits constituent également les deux premières fractions et ne peuvent être séparés convenablement que par transformation en allophanates : les difficultés rencontrées dans la préparation de ces dérivés et dans la régénération des alcools correspondants ne nous ont pas permis pour l'instant d'en fixer la constitution.

Nous verrons par la suite que cette fraction $Eb_{11} = 86\text{-}91^\circ$ est nettement constituée par un mélange de deux menthols stéréoisomères; de plus, ce produit brut est souillé de petites quantités de dérivés halogénés qui faussent les résultats des analyses et ne permettent pas de prendre ses constantes physiques dans des conditions convenables.

Dans le but de différencier les alcools contenus dans cette fraction, nous l'avons traitée par les divers réactifs habituels. Malheureusement, l'action de l'isocyanate de phényle nous a fourni un produit huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation ; de même nous n'avons pas pu obtenir de phtalate acide cristallisé, soit par action directe de l'anhydride phtalique sur le produit, à 140°, soit par action de l'anhydride phtalique sur le produit dissous dans la pyridine, à l'ébullition. Par contre, l'action de l'acide cyanique nous a fourni un mélange d'allophanates solides qu'il nous a été possible de purifier convenablement.

Allophanate d'un menthol. — Le mélange d'alcools bouillant entre 86 et 91° sous 11 mm. est traité par l'acide cyanique, d'après les indications de M. Béhal déjà mentionnées à l'occasion des diméthyl-2.5-cyclohexanols ; comme dans ce cas, le produit s'échauffe considérablement et finalement se prend partiellement en masse.

Le produit semi-solide, écrasé, est soigneusement lavé à l'éther ; la portion soluble dans l'éther, après évaporation du solvant, est soumise à nouveau à l'action de l'acide cyanique.

L'allophanate brut est soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu. Une grande partie du produit se présente alors sous la forme de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles à 133° : nous avons pu obtenir environ 12 gr. de ce composé, qui possède la constitution de l'allophanate d'un menthol :

Analyse. — Subst., 0gr,19 ; V, 20cc,5 à 17°,5 ; $H_0 - f = 733$ mm. ; N 0/0, 12,24. — Théorie pour $C^{12}H^{22}O^{3}N^{2}$: N 0/0, 11.57.

En outre, dans les têtes de cristallisations de cet allophanate F. 133°, on sépare une quantité assez importante d'un autre allophanate fusible à 177°, correspondant à un deuxième menthol : sa présence est due à l'impossibilité matérielle de séparer d'une manière absolue les deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols ; nous reviendrons plus loin sur ce composé.

La fraction $Eb_{11} = 76\text{-}85°$, traitée dans les mêmes conditions par l'acide cyanique, fournit, elle aussi, une proportion assez forte d'allophanate fusible à 133°.

2° *Action du bromure d'isopropyl-magnésium sur le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103\text{-}105°$*

Le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103\text{-}105°$, traité par le bromure d'isopropyl-magnésium dans les mêmes conditions que son stéréoisomère $Eb_{14} = 95\text{-}97°$, fournit également, comme nous allons le voir, un mélange de deux menthols.

La distillation du produit de 4 opérations portant sur 11gr,7 de magnésium, 60 gr. de bromure d'isopropyle et 30 gr. de chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol fournit après cinq distillations les fractions suivantes :

1°.	$E_{11} = 71°\text{-}72°$	22	grammes
2°.	$E_{11} = 74°\text{-}76°$	18	—
3°.	$E_{11} = 80°\text{-}88°$	6	—
4°.	$E_{11} = 88°\text{-}95°$	21	—
5°.	Résidu	40	—

Comme dans le cas précédent, et pour les mêmes raisons, l'étude de la fraction $Eb_{11} = 88\text{-}95°$, constituée par uu mélange de deux menthols, sera seule exposée ici.

La fraction $Eb_{11} = 88\text{-}95°$, traitée par l'isocyanate de phényle ou par l'anhydride phtalique, fournit des produits huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation. Par contre, comme précédemment, l'action de l'acide cyanique nous a fourni un mélange d'allophanates solides que nous avons pu séparer.

Allophanate d'un menthol. — Le produit brut de l'action de l'acide cyanique sur le mélange de menthols, purifié comme d'ordinaire par lavages à l'éther, est soumis à une série de cristalisations fractionnées dans l'alcool absolu. La majeure partie du produit, assez facile à purifier, grâce à sa faible solubilité à froid dans l'alcool absolu, se présente sous la forme de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles à 177° ; nous avons pu obtenir assez facilement 30 gr. environ de ce dérivé. Ce corps possède bien la formule de l'allophanate d'un menthol :

Analyse. — Subst., 0gr,1065 ; H^2SO^4 N/10, 9cc,5 (corr.) ; N 0/0, 11,25. — Théorie pour $C^{12}H^{22}O^3N^2$: N 0/0, 11,57.

En outre, dans les queues de cristallisations, on sépare une petite quantité de l'allophanate fusible à 133° ; sa présence est due à la séparation imparfaite des deux chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols.

En résumé, l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur les chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols de têtes et de queues conduit à deux alcools que l'on ne peut pas obtenir par cette voie dans un état de pureté convenable, mais que nous avons pu séparer sous forme d'allophanates et caractériser par le point de fusion (F. 133 et F. 177°) de ces dérivés. Etant donné le mode d'obtention de ces alcools, leur constitution est nettement celle de deux menthols stéréoisomères, et nous confirmerons plus loin qu'ils diffèrent uniquement par l'orientation de l'oxhydryle dans l'espace, comme dans le cas des diméthyl-2.5-cyclohexanols.

II. — Action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène-menthol (cis : ol-isopropyl) :

CH^2-CH^3
H^2C CH^2
H^2C H–C-OH
H-C-C^3H^7

Nous avons vu précédemment que l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène nous avait fourni un diméthyl-2.5-cyclohexanol (allophanate F. 158°), identique à celui que nous avions obtenu en traitant le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol Eb_{14} = 103-105°; il n'était pas évident qu'il en serait de même dans le cas de l'action du bromure d'isopropyl-magnésium. En effet cette réaction permettait d'envisager la synthèse soit d'un isopropyl-2-méthyl-5-cyclohexanol (ou menthol), soit d'un isopropyl-2-méthyl-4-cyclohexanol, soit d'un mélange des deux ; les recherches suivantes montreront que le groupement des substitutions se fait absolument comme dans le cas de l'action de l'iodure de méthyl-magnésium, avec formation d'un menthol unique.

Le mode opératoire utilisé est toujours le même; les proportions des divers réactifs sont les suivantes : magnésium 15 gr., bromure d'isopropyle 80 gr., oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène 30 gr. L'allure de la réaction est tout à fait normale.

CH-CH^3 / H^2C CH^2 / H^2C CH / CH = >O + C^3H^7MgBr → CH-CH^3 / H^2C CH^2 / H^2C CH / CH – >O<MgBr, C^3H^7

→ CH-CH^3 / H^2C CH^2 / H^2C CH-O-MgBr / CH-C^3H^7

Le produit, séparé comme d'ordinaire, est soumis ensuite à une série de fractionnements sous pression réduite; 250 gr. d'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène traités dans ces conditions fournissent après une série de distillations dans le vide environ 100 gr. d'un alcool bouillant entre 88 et 93° sous une pression de 12 mm. de mercure. Comme nous le verrons par la suite, cette fraction $Eb_{12} = 88\text{-}93°$ est constituée par un menthol unique; ce produit ainsi purifié est d'une pureté suffisante pour la plupart des recherches à effectuer. En outre, on obtient environ 30 gr. de produits de réactions secondaires passant en tête à la distillation: comme dans le cas des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols, leur étude ne sera pas exposée ici.

Ce menthol, après une série de rectifications se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant une odeur faible de menthe, bouillant régulièrement à 92° sous une pression de 14 mm. de mercure; sa densité à 20° est égale à $D_{20}^{20} = 0,901$ et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{20} = 1,45786$.

R. M. — *Théorie pour* $C^{10}H^{20}O$: 47,55. — *Trouvé* : 47,22.

Analyse. — Subst., 0gr,2160; H^2O, 0gr,2465; CO^2, 0gr,6080; H 0/0, 12,67; C 0/0, 76,76. — Théorie pour : $C^{10}H^{20}O$: H 0/0, 12,82; C 0/0, 76,92.

Traité par l'anhydride phtalique, ce menthol nous a fourni un produit visqueux incristallisable. Par contre, l'action de l'isocyanate de phényle et de l'acide cyanique engendre respectivement une phényl-uréthane et un allophanate cristallisés.

Phényl-uréthane. — Un mélange de 4 gr. de menthol et de 3 gr. d'isocyanate de phényle est chauffé au bain-marie bouillant pendant une heure environ; on traite ensuite le produit par la ligroïne, mais la phényl-uréthane ne se précipite pas. Par évaporation lente du solvant, on obtient un amas de paillettes retenant une grande quantité de liquide; ces cristaux, essorés sur plaque poreuse, sont mis à recristalliser dans la ligroïne et essorés à nouveau sur plaque poreuse. Cette phényl-uréthane se présente alors sous la forme d'un amas de paillettes formant un feutrage épais et fusible à 109-110°.

Analyse. — Subst., 0gr,2192; H^2SO^4 N/10, 7cc,6 (corr.); N 0/0, 4.78. — Théorie pour $C^{17}H^{25}O^2N$: N 0/0, 5,09.

Allophanate. — L'alcool issu de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, traité par un courant d'acide cyanique nous a fourni un allophanate solide; celui-ci, séparé comme d'ordinaire de l'alcool n'ayant pas réagi et de l'uréthane par lavages à l'éther, est purifié ensuite par cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu.

La totalité du produit, séparée assez aisément grâce à sa faible solubilité à froid dans l'alcool, se présente alors sous la forme d'un amas de petits cristaux groupés en mamelons et fusibles à 177°; cet allophanate est identique en tous points à l'allophanate du menthol issu du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103\text{-}105°$; nous avons de plus vérifié qu'un mélange des deux est encore fusible à 177°.

Donc, dans ce cas, comme dans celui des diméthyl-2.5-cyclohexanols, l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène engendre un seul alcool, identique à celui que

fournit l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur le chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol $Eb_{14} = 103\text{-}105°$; ce fait fixe nettement la constitution de cet alcool.

L'obtention du menthol, allophanate F. 177°, à partir de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène permet, dans une certaine mesure, de penser que le groupement isopropyle et l'oxhydryle sont d'un même côté du plan du cycle (cis : *ol-isopropyl*). D'autre part, d'après la synthèse, et comme nous le confirmerons plus loin, le menthol, allophanate F. 133°, ne diffère du précédent que par l'orientation de l'oxhydryle dans l'espace : par suite, vraisemblablement, le groupement isopropyle et l'oxhydryle doivent être de part et d'autre du plan du cycle (trans : *ol-isopropyl*). L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de donner d'indication sur l'orientation du groupement méthyle par rapport au groupement isopropyle.

III. — Essai de régénération des menthols des allophanates. Uréthane d'un menthol.

Nous avons vu que l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur les portions de têtes et de queues de la distillation de la méthylchlorhydrine nous a fourni des mélanges de deux menthols stéréoisomères : nous avons pu, il est vrai les caractériser par les allophanates fusibles à 177 et à 133°, mais il ne nous a pas été possible d'obtenir par cette voie les alcools eux-mêmes dans un état de pureté satisfaisant. Cependant, l'un de ces menthols (allophanates F. 177°) est engendré seul dans l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène, et nous avons pu l'obtenir par cette voie dans un état de pureté qui nous a permis de le décrire.

Etant en possession d'une quantité assez considérable de chacun des deux allophanates, nous avons tenté d'en régénérer les alcools correspondants, comme nous l'avions déjà fait dans le cas des diméthyl-2.5-cyclohexanols ; malheureusement, dans ce cas particulier, la scission de la molécule ne se fait pas comme dans la majorité des cas avec mise en liberté de l'alcool, et la dégradation de la molécule s'arrête à l'uréthane.

```
        CH-CH³                                        CH-CH³
H²C ⁄ ╲ CH²                 ¦                  H²C ⁄ ╲ CH²
   |      |                 ¦        →            |      |
H²C ╲ ⁄ CH-O-CO-NH- ¦ -CO-NH²              H²C ╲ ⁄ CH-O-CO-NH²
        CH-C³H⁷             ¦                         CH-C³H⁷
```

L'allophanate est traité par une solution étendue de potasse en excès, à l'ébullition ; après deux heures de chauffe, on laisse refroidir le produit : la couche supérieure se prend en une masse cristalline. Celle-ci est séparée par extraction à l'éther ; la solution éthérée, lavée à l'eau, est ensuite séchée avec du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient un produit cristallisé que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool.

Cette opération a été effectuée sur 30 gr. (en 3 fois) d'allophanate fusible à 177° et sur 10 gr. d'allophanate fusible à 133° ; pour les

deux allophanates, nous avons obtenu le même composé. Ce produit se présente sous la forme de belles aiguilles incolores fusibles nettement vers 117-118°; le dosage de l'azote en fait nettement l'uréthane d'un menthol.

Analyse. — Subst., 0gr,2825; V, 18cc,2 à 20°; H_0 — f = 744 mm.; N 0/0, 7,36. — Théorie pour $C^{11}H^{21}O^2N$: N 0/0, 7,03.

Nous avons alors tenté de régénérer les menthols des allophanates par destruction de ces dérivés par la chaleur, par la méthode mise au point par M. Grandière (1) : 5 gr. d'allophanate fusible à 177° ont été chauffés dans le vide ; la décomposition commence à 230° (température du bain de chauffage), mais ce n'est qu'entre 250 et 280° qu'elle s'effectue normalement. Le produit de la décomposition se condense presque en totalité cristallisé dans le tube à dégagement du ballon de décomposition, et on ne recueille que des traces de produit liquide : la quantité de produit condensé, liquide ou solide, est très faible ; c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Ce fait assez anormal de destruction des allophanates à l'état d'uréthane n'a cependant rien d'extraordinaire; en effet, M. Béhal (2) a signalé que, dans la régénération des alcools de leurs allophanates à l'aide des solutions alcalines, on obtient parfois une petite quantité d'uréthane. Dans le cas particulier de nos allophanates, cette réaction secondaire devient prépondérante, et la formation de menthol est quasiment nulle.

Il est un fait assez intéressant à signaler : la destruction des allophanates F. 177° et F. 133°, nettement différents, nous a fourni une seule uréthane. Les deux menthols correspondant à ces allophanates auraient-ils la même uréthane ? C'est peu probable et il semble plutôt que pendant la destruction des allophanates, réaction assez brutale, il se produit une transposition tendant à fournir l'uréthane la plus stable. Dans cet ordre d'idées, nous signalerons plus loin des faits relativement anormaux dans la réduction de la menthone dans diverses conditions.

IV. — Menthone.

```
          CH3
          |
          CH
        /    \
   H2C        CH2
    |          |
   H2C        C=O
        \    /
          CH
          |
          CH
        /    \
     CH3      CH3
```

Des deux menthones inactives prévues par la théorie, il semble

(1) Grandière, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 187.
(2) Béhal, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 476.

qu'une seule soit bien connue. Urban et Kreemers (1), les premiers, signalèrent une menthone inactive bouillant vers 205° (oxime F. 82°) et obtenue par réduction d'un nitroso-menthène par l'acide acétique et la poudre de zinc. Einhorn et Klages (2) obtinrent également cette menthone bouillant vers 204-206° (oxime F. 82°) par cyclisation du β-méthyl-pimélate d'éthyle et condensation avec l'iodure d'isopropyle. Brunei (3), ensuite, décrivit sous le nom de « *thymomenthone* » une menthone (Eb. = 212°, oxime F. 80°, semicarbazone F. 159°) obtenue par oxydation des « *thymomenthols* » issus du thymol par hydrogénation catalytique. Pickard et Littlebury (4) reproduisirent ensuite la cétone de Brunei, par la même voie : comme nous l'avons déjà mentionné, ils ont étudié plus spécialement les menthols correspondants. Enfin, Wallach (5) a signalé à deux reprises une menthone (Eb. = 210°, oxime F. 79-80°, semicarbazone F. 212°) obtenue par hydrogénation de menthénones.

Malgré la divergence considérable pour le point de fusion donné par Wallach pour la semicarbazone de cette cétone, la constance du point de fusion de l'oxime, d'un auteur à l'autre, permet de penser que la même cétone a été obtenue par ces divers auteurs. De plus Wallach, par réduction de sa menthone, obtint un mélange de menthols dont l'un, fusible vers 31-32°, semble être identique au menthol d'Urban et Kreemers (F. 31°) et vraisemblablement identique aussi à un des menthols de Pickard et Littlebury (F. 34°) ; ce fait semble confirmer encore l'identité de ces menthones.

Nous devons mentionner cependant que Einhorn et Klages (6), dans la préparation de la menthone par cyclisation du β-méthyl-pimélate d'éthyle et condensation avec l'iodure d'isopropyle, ont obtenu, par action de l'hydroxylamine sur la menthone brute, à côté de l'oxime fusible à 82°, une oxime huileuse : les auteurs pensaient qu'elle avait la constitution de l'oxime d'une méthyl-3-isopropyl-2-cyclohexanone. Or, justement, comme nous le verrons plus loin, l'oxime de la menthone que nous allons décrire est liquide, ce qui permet de penser, avec toutes réserves, que l'oxime huileuse de Einhorn et Klages est peut-être bien l'oxime de la deuxième menthone prévue par la théorie.

Nous venons de voir que l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur les portions de queues et de têtes de la distillation de la méthylchlorhydrine fournit deux menthols nettement caractérisés respectivement par les allophanates fusibles l'un à 177°, l'autre à 133° ; nous avons vu, d'autre part, que l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène fournit un seul menthol caractérisé par son allophanate fusible à 177° et identique à celui qui est engendré à partir des portions de queues de la méthylchlorhydrine.

(1) URBAN et KREEMERS, *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 12, p. 1439.
(2) EINHORN et KLAGES, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3793.
(3) BRUNEL, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 569.
(4) PICKARD et LITTLEBURY, *Journ. chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 109.
(5) WALLACH, *Ann. d. Chem.*, 1908, t. 362, p. 272, et 1913, t. 397, p. 218.
(6) EINHORN et KLAGES, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3793.

D'après les résultats exposés dans les mémoires précédents et relatifs aux diméthyl-2.5-cyclohexanols, ces deux menthols doivent être les deux alcools stéréoisomères correspondant à une même menthone; dans le but de confirmer cette assertion et de rechercher s'ils correspondaient à la menthone déjà connue ou à son isomère stéréochimique, nous avons soumis séparément à l'oxydation chromique les menthols des trois provenances indiquées.

27 gr. de menthol sont dissous dans 150 cc. environ d'acide acétique cristallisable; on ajoute par petites portions une solution de 24 gr. d'anhydride chromique dans 150 cc. environ d'acide acétique. L'oxydation est très lente à froid; on chauffe de temps en temps au bain-marie, et on termine la réaction en chauffant une demiheure environ vers 100°. On ajoute alors un grand volume d'eau : la cétone se rassemble en grande partie à la surface, et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, débarrassée de l'acide acétique par des lavages d'abord à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude, est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à la distillation fractionnée dans le vide; la presque totalité du produit passe entre 81° et 82° sous une pression de 13 mm. de mercure : on obtient 20 gr. environ de menthone, au lieu des 26gr,6 prévus par la théorie, soit un rendement de 74 0/0.

Quelle que soit l'origine du menthol mis en œuvre dans cette oxydation, les propriétés physiques de la menthone engendrée sont toujours les mêmes, et nous montrerons plus loin que la manière de se comporter vis-à-vis des divers réactifs indique bien que nous avons obtenu la même cétone dans les trois cas.

Cette menthone se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, possédant une odeur assez nette de menthe, bouillant vers 81-82° sous une pression de 13 mm. de mercure; sa densité à 16° est $D_{16}^{16} = 0{,}891$ et son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{16} = 1{,}4444$.

R. M. — *Théorie pour $C^{10}H^{18}O$:* 46,215. *Trouvé :* 45,94.

Analyse. — Subst., 0gr,2140; H^2O, 0gr,2275; CO^2, 0gr,610; H 0/0, 11,81; C 0/0, 77,73. Théorie pour $C^{10}H^{18}O$: H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92.

Essais d'obtention de dérivés cristallisés caractéristiques. — Nous avons essayé de caractériser cette menthone par des dérivés cristallisés, mais les divers réactifs utilisés généralement avec succès dans cette série de cétones ne nous ont fourni aucun résultat satisfaisant.

Cette menthone, traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude, en solution hydro-alcoolique, nous a fourni une oxime nettement liquide; ce composé sera étudié plus loin.

La semicarbazone de cette menthone n'a pu être obtenue cristallisée, ni par action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude, en solution hydro-alcoolique, ni même avec la semicarbazide libre neutralisée par l'acide acétique, d'après les indica-

tions de Bouveault et Locquin (1), méthode qui nous avait donné satisfaction dans le cas de l'orthocyclohexylcyclohexanone. Nous avons également essayé de préparer la benzylidène-menthone par condensation avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'éthylate de sodium : nous avons obtenu un produit sirupeux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation.

Les essais d'obtention d'oxime et de semicarbazone ont été effectués avec la menthone des trois origines ; les résultats, toujours identiques, confirment dans une certaine mesure l'obtention d'une même menthone dans les trois cas. Cependant, une objection peut être faite à ce raisonnement : on peut supposer que la menthone obtenue par oxydation des menthols issus des portions de têtes ou de queues de la méthylchlorhydrine constitue un mélange de deux stéréoisomères, ce qui pourrait expliquer les difficultés rencontrées par nous dans les tentatives effectuées en vue d'amener à cristallisation les dérivés signalés ci-dessus.

Les recherches que nous allons exposer sur la réduction de cette menthone et sur l'obtention, à partir de la menthone-oxime des trois origines, d'une seule menthylamine nettement caractérisée montreront avec certitude que nous avons obtenu réellement une seule menthone.

V. — Réduction alcaline et acide de la menthone. Essai d'obtention des deux menthols correspondants.

Nous avons vu précédemment qu'il ne nous a pas été possible de régénérer les menthols de leurs allophanates (F. 177° et F. 133°). Or, les recherches de Skita (2) semblent avoir démontré, dans une certaine mesure, que, lorsque la théorie permet de prévoir pour une cétone deux alcools correspondants stéréoisomères, le mode de réduction de cette cétone a une influence souvent notable sur la nature stéréochimique de l'alcool engendré : la réduction en milieu alcalin fournit généralement les alcools trans, tandis que la réduc- en milieu acide conduit souvent aux isomères cis.

Dans le but d'obtenir le menthol caractérisé par l'allophanate fusible à 133°, et également dans le but de confirmer que la menthone décrite ci-dessus est l'une des deux menthones stéréoisomères prévues par la théorie, et non un mélange des deux, nous l'avons soumise, d'une part, à la réduction par le sodium et l'éther aqueux, d'autre part, à l'hydrogénation catalytique en solution dans l'acide acétique cristallisable. La menthone mise en œuvre pour ces essais était obtenue par oxydation chromique d'un mélange des menthols issus des chloro-2-méthyl-5-cyclohexanols de têtes et de queues.

Réduction de la menthone par le sodium et l'éther aqueux. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on met 40 cc. environ d'une solution saturée de bicarbonate de soude et 10 gr. de menthone dissous dans 40 cc. environ d'éther; on introduit ensuite 7 gr.

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 162.
(2) Skita, *Annalen der Chemie*, 1922, t. **427**, p. 255 et 1923, t. **431**, p. 1.

de sodium, par petites portions. Lorsque le métal est dissous, on décante la couche aqueuse, on lave à l'eau la solution éthérée et on la sèche ensuite sur du sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à la distillation dans le vide : on obtient 6gr,5 de menthol bouillant à 92° sous une pression de 14 mm. de mercure.

Analyse. — Subst. 0gr,2095 ; H^2O, 0,2485; CO^2, 0,593; H 0/0, 13.17; C 0/0 77,18. — Théorie pour $C^{10}H^{20}O$: H 0/0, 12,82; C 0/0, 76,92.

Nous avons soumis à l'action de l'acide cyanique 5 gr. de menthol ainsi obtenu par réduction alcaline de la menthone ; après purification du produit par lavages à l'éther et cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu, nous avons isolé dans la portion insoluble dans l'éther uniquement l'allophanate fusible à 177°, correspondant au menthol issu de l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène.

Nous avons alors essayé d'obtenir le deuxième menthol par hydrogénation catalytique de la menthone en milieu acide.

Hydrogénation catalytique de la menthone en solution dans l'acide acétique. — Le catalyseur utilisé dans cette opération était l'oxyde de platine préparé par la méthode de Woorhes et Adams (1), modifiée par Adams et Schriner (2).

10 gr. de menthone dissous dans 50 cc. d'acide acétique cristallisable sont mis, avec le catalyseur, dans un flacon à tubulure latérale; celui-ci, soumis à l'agitation, est mis en communication avec un gazomètre gradué, plein d'hydrogène. La quantité théorique est fixée en une vingtaine d'heures, avec une seule revivification du catalyseur par agitation dans une atmosphère d'oxygène.

Après séparation du platine par filtration, on neutralise l'acide acétique avec une solution de carbonate de soude, et on extrait le produit à l'éther. On lave à l'eau la solution éthérée neutre et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre. Ensuite, on chasse l'éther au bain-marie et on soumet le produit à la distillation fractionnée dans le vide : on obtient environ 7 gr. de menthol passant à la distillation entre 90° et 92° sous une pression de 14 mm. de mercure.

Analyse. — Subst. 0gr,2195; H^2O, 0,2520; CO^2, 0,620; H 0/0, 12.75; C 0/0, 77,03. — Théorie pour $C^{10}H^{20}O$: H 0/0, 12,82; C 0/0, 76,92.

5 gr. de ce menthol ont été traités par l'acide cyanique : comme dans l'essai précédent, la presque totalité du produit insoluble dans l'éther était fusible à 177°, et nous n'avons pas pu caractériser dans les queues de cristallisations de quantité appréciable d'allophanate fusible à température plus basse.

Le fait d'avoir obtenu le même menthol par les deux modes de réduction de la menthone est assez anormal, surtout si on remarque que justement le composé cis (le terme cis se rapportant à l'oxydryle et à la substitution la plus voisine) est engendré dans les deux cas : en effet, d'ordinaire les dérivés cis sont plus difficiles à

(1) Voorhes et Adams, *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. 44, p. 1397.
(2) Adams et Schriner, *J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2171.

obtenir que les dérivés trans, et, d'une façon générale, la réduction alcaline des cétones de cette série fournit les alcools correspondants trans. Il faut remarquer cependant que ces observations ont été faites pour des cyclohexanols mono-substitués et pour des cyclohexanols disubstitués dont les deux substitutions étaient identiques (diméthylcyclohexanols). Dans le cas de cyclohexanols possédant deux substitutions différentes, par exemple dans notre cas particulier des menthols, il semble qu'une (ou plusieurs) des quatre formes prévues par la stéréochimie (menthol trans : *ol-isopropyl*, allophanate F. 133) correspond à un édifice moléculaire dont l'équilibre final est peut-être plus particulièrement difficile à atteindre.

A ce fait, on doit rattacher également l'obtention d'une seule uréthane (F. 117-118°), par destruction des deux allophanates des menthols (F. 177° et F. 133°).

Quoi qu'il en soit, l'obtention par deux méthodes différentes d'un seul menthol (allophanate F. 177°) à partir de la menthone issue d'un mélange de deux menthols (allophanates F. 177° et F. 133°) confirme bien l'obtention d'une seule menthone à partir de ces deux alcools. D'ailleurs, nous ne nous sommes pas contenté de cet argument et nous avons tenu à confirmer ce fait par l'obtention d'une seule menthylamine par réduction de l'oxime correspondant à la menthone issue des menthols des diverses origines mentionnées au cours de ce mémoire.

VI. — Menthone-oxime.

CH^3
|
CH
H^2C ⟋ ⟍ CH^2
H^2C ⟍ ⟋ C=N-OH
CH
|
CH
⟋ ⟍
CH^3 CH^3

Comme nous l'avons signalé à propos de la menthone, divers auteurs (Urban et Kreemers, Einhorn et Klages, Brunel, Pickard et Littlebury, Wallach) ont signalé vraisemblablement une seule des deux oximes prévues par la théorie et lui ont attribué un point de fusion variant, de l'un à l'autre, entre 79° et 82°. Nous avons déjà signalé que l'oxime de la menthone obtenue par nous est liquide.

N'ayant pu obtenir à l'état cristallisé aucun des dérivés caractéristiques de la menthone, nous avons songé à faire des dérivés de l'amine correspondante; dans ce but, nous avons préparé l'oxime de cette menthone issue des menthols des trois provenances indiquées plus haut (méthylchlorhydrine de tête et de queue, et oxyde du Δ_1-méthylcyclohexène).

On dissout 8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et $4^{gr},5$ de

sonde dans le minimum d'eau; on ajoute à cette solution 15 gr. de menthone, et on rend le mélange homogène avec de l'alcool. Après deux heures de chauffe à l'ébullition, au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on distille une partie de l'alcool; ensuite on étend le produit dans un grand volume d'eau et on extrait l'oxime à l'éther. La solution éthérée, lavée abondamment à l'eau pour la débarrasser de l'alcool, est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à la distillation dans le vide; la fraction $Eb_{10} = 124\text{-}125°$ est constituée par l'oxime de la menthone.

Cette oxime, provenant des trois origines indiquées ci-dessus, se présente sous la forme d'un liquide incolore, très visqueux, possédant une odeur prononcée de moisi, bouillant très régulièrement vers 124-125° sous une pression de 10 mm. de mercure; sa densité à 13° est $D_{13}^{13} = 0,9502$; son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{13} = 1,4787$.

R. M. — *Théorie pour $C^{10}H^{19}ON$:* 50,48. — *Trouvé :* 50,29.

La réfraction moléculaire théorique a été calculée à l'aide de la valeur globale du groupement [= N - OH] = 6,55 donnée par Tchougaeff et Koch (1), et à l'aide des valeurs C = 2,501 et H = 1,051 utilisée couramment.

Analyse. — Subst. 0gr,250; V = 19 cc, à 25°; $H_0 - f = 732^{mm},5$; N 0/0, 8,39. — Théorie pour : $C^{10}H^{19}ON$: N 0/0, 8,28.

L'obtention d'une même oxime par les trois voies indiquées plus haut va être confirmée d'une manière certaine par l'obtention d'une même menthyl-amine, nettement caractérisée, par réduction de l'oxime de ces trois origines.

VII. — Menthyl-amine.

```
          CH3
           |
          CH
    H2C /    \ CH2
       |      |
    H2C \    / CH-NH2
          CH
           |
          CH
         /  \
      CH3    CH3
```

En 1905, M. Brunel (2) a fait connaître la « *thymomenthyl-amine* » bouillant à 208° (picrate F. 168-169°); celle-ci était obtenue par réduction, à l'aide du sodium et de l'alcool absolu, de l'oxime (F. 80°) de la « *thymomenthone* ».

(1) Tchougaeff et Koch. *C. R.*, 1911, t. 153, p. 259.
(2) Brunel, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 571.

Wallach (2), en 1913, a signalé une menthyl-amine bouillant à 208° (chlorhydrate F. >250°, urée F. 151-152°, phényl-urée F. 135-136°. phényl-thiourée F. 136-137°); cette menthyl-amine était obtenue par réduction d'une oxime fusible, comme celle de M. Brunei, à 80°, et dont nous avons parlé plus haut.

Ces deux amines semblent avoir été obtenues à partir d'oximes identiques, ou, en tout cas, possédant un même point de fusion. Il eût été intéressant de connaître le mode de réduction utilisé par Wallach pour passer de l'oxime à l'amine, car, d'après la théorie, à une oxime peuvent correspondre deux amines stéréoisomères, et on sait, depuis les travaux de Skita (2), que le mode d'obtention des amines de cette série, et en particulier le mode de réduction des oximes, influe notablement sur la nature stéréochimique de la molécule. De plus, il eût été intéressant que les auteurs aient choisi les mêmes dérivés pour caractériser ces composés.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, n'ayant pu caractériser la menthone par aucun dérivé cristallisé, nous avons tenu à la caractériser indirectement par une amine correspondante et obtenue dans des conditions déterminées; dans ce but, nous avons soumis à la réduction par le sodium et l'alcool absolu la menthone-oxime décrite ci-dessus et obtenne par les trois voies indiquées.

5 gr. de menthone-oxime dissous dans 100 cc. d'alcool absolu sont traités par 7 gr. de sodium ajoutés par petites portions. Lorsque tout le métal est dissous, on ajoute un grand volume d'eau : l'amine se rassemble à la surface et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, débarrassée d'une partie de l'alcool par lavage à l'eau, est agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu, pour séparer l'amine d'une petite quantité d'oxime non réduite; ensuite on traite la solution aqueuse du chlorhydrate de l'amine par une solution étendue de soude, et on extrait à l'éther l'amine ainsi puriliée. La solution éthérée, lavée à l'eau, est ensuite séchée sur du sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de l'éther au bain-marie, on soumet le produit à la distillation dans le vide : 25 gr. d'oxime traités dans ces conditions, en cinq opérations, fournissent 13 à 14 gr. de menthylamine bouillant vers 79-80° sous une pression de 10 mm. de mercure.

Quelle que soit l'origine de la menthone mise en œuvre pour la préparation de cette amine, les constantes de cette dernière sont toujours identiques : elle fournit du reste une phényl-urée caractéristique, toujours la même.

Cette amine se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant une odeur forte de marée, bouillant très régulièrement entre 79° et 80° sous une pression de 10 mm. de mercure ; sa densité à 25° est égale à $D\,^{25}_{25} = 0{,}849$; son indice de réfraction par rapport à la raie D et à la même température est $n_D^{25} = 1{,}45116$.

R. M. — *Théorie* pour $C^{10}H^{21}N$: 49,40. — *Trouvé* : 49,17.

(1) Wallach, *Annalen der Chemie*, 1913, t. **397**, p. 218.
(2) Skita, *Annalen der Chemie*, 1922, t. **427**, p. 255.

La réfraction moléculaire théorique a été calculée à l'aide de la valeur N = 2,322 de l'azote dans les amines primaires (F. Eisenlohr. Tables annuelles de constantes 1912, vol. III, p. 159) et des valeurs C = 2,501 et H = 1,051 utilisées couramment.

Analyse. — Subst. $0^{gr},2320$; V, $18^{cc},5$ à 26°; H. — f = 734; N 0/0, 8,79. — Théorie pour $C^{10}H^{21}N$: N 0/0, 9,03.

Cette amine, traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, nous a fourni, après évaporation du solvant, un produit huileux qu'il nous a été impossible d'amener à cristallisation; par contre, il nous a été possible d'obtenir à l'état cristallisé sa phényl-urée, en la traitant par l'isocyanate de phényle.

Phényl-urée de la menthyl-amine. — A une solution de $4^{gr},5$ de menthyl-amine dans 20 cc. environ de ligroïne anhydre, on ajoute par petites portions une solution de $4^{gr},5$ d'isocyanate de phényle également dans 20 cc. environ de ligroïne : la réaction s'effectue immédiatement avec un dégagement de chaleur considérable, et il est bon d'opérer avec précaution, de manière à éviter l'ébullition du solvant. On abandonne ensuite le produit au repos pendant quelques jours à l'abri de l'air : la phényl-urée se dépose parfois en partie à l'état visqueux. Pour isoler le produit, on soumet la solution à l'évaporation spontanée.

Finalement, après plusieurs semaines, on obtient une masse vitreuse assez difficile à amener à cristallisation : étendue sur une plaque poreuse, dans le vide sulfurique, elle fournit à la longue une pellicule n'ayant aucunement l'aspect cristallin. Cependant, après plusieurs mois, ayant repris par l'alcool tous les produits des différents essais effectués, l'évaporation lente du solvant nous a fourni. pour chacun des essais, une masse nettement cristallisée; celle-ci, dépouillée d'une très faible quantité d'huile, sur plaque poreuse, a pu être purifiée ensuite sans difficulté par cristallisations fractionnées dans l'alcool.

Nous avons préparé cette phényl-urée avec la menthyl-amine des trois provenances mentionnées plus haut (méthylchlorhydrine de têtes et de queues et oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène); quelle que soit l'origine de cette amine, on obtient toujours le même composé. La phényl-urée de cette menthyl-amine se présente sous la forme de beaux prismes groupés en mamelons, fusibles nettement à 122°. Nous avons de plus vérifié qu'un mélange de phényl-urée des diverses origines est encore fusible à 122°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2530$; V = $22^{cc},5$ à 13°,5; H. — f = 747 mm.; N 0/0, 10,12. — Théorie pour $C^{17}H^{26}ON^2$; N 0/0, 10,21.

L'obtention d'une même amine nettement caractérisée, par les trois voies indiquées plus haut, montre d'une façon certaine que nous avons obtenu une même menthone dans les trois cas.

Conclusions.

En résumé, des recherches que nous venons d'exposer, il résulte les faits suivants :

1°) L'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur les chloro-2-

méthyl-5-cyclohexanols fournit deux menthols stéréoisomères correspondant à une même menthone, et, par suite, différant l'un de l'autre par l'orientation de l'oxhydryle dans l'espace; ceux-ci sont nettement caractérisés par les allophanates fusibles à 177° et à 133°.

2°) L'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène fournit un seul menthol, allophanate F. 177°, identique au menthol issu du chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol à point d'ébullition le plus élevé.

Par suite, le menthol, allophanate F. 177°, doit être vraisemblablement un menthol cis : *ol-isopropyl*, et l'autre, allophanate F. 133°, un menthol traus : *ol-isopropyl*, l'orientation dans l'espace du groupement méthyle n'étant pas précisée;

3°) Ces menthols ne peuvent pas être régénérés des allophanates correspondants, car, par décomposition, ces dérivés fournissent anormalement une même uréthane fusible vers 117-118°;

4°) La menthone correspondant à ces menthols n'a pas pu être caractérisée directement par des dérivés cristallisés, mais nous avons pu caractériser nettement une des deux amines correspondantes, par sa phényl-urée fusible à 122°.

L'existence des quatre menthols racémiques stéréoisomères correspondant aux deux menthones racémiques cis et trans, prévus par la théorie, semble être ainsi démontrée.

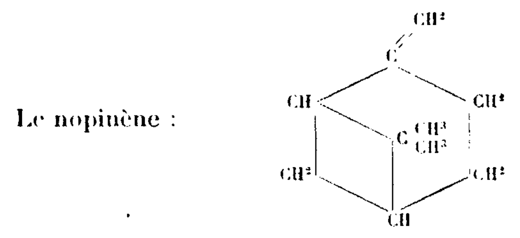
(Faculté des Sciences de Montpellier.)

N° 68. — Quelques notes sur l'hydratation du Nopinène; par G. AUSTERWEIL.

(23.1.1926.)

L'hydratation du nopinène comprend la fixation d'une ou deux molécules d'eau ou d'acide sur la molécule de nopinène. Elle donne des alcools (et respectivement leurs éthers-sels) et des glycols terpéniques : l'hydrate de pinène, la terpine, le terpinéol et le bornéol. Nous étudierons les différents processus d'hydratation qui mènent à ces alcools à partir du nopinène.

Le nopinène :



s'hydrate en général plus rapidement, et avec de meilleurs rendements que le pinène (*Comp. Perf. et Ess. Oil Record*, 1925, p. 87). Nous allons étudier dans le détail le mécanisme de cette hydratation.

L'hydratation du nopinène se fait avec des acides anorganiques

et organiques, à froid et à chaud. Cette addition d'eau ou d'acide se fait surtout d'abord aux doubles liaisons semicycliques. Ces deux doubles liaisons toutefois ne réagissent pas d'une façon égale.

A froid, avec des acides anorganiques, plus ou moins dilués, c'est la double liaison voisine du carbone tertiaire qui se rompt sous l'addition d'une molécule d'eau ou d'acide; à froid, les acides organiques ne réagissent pas avec le nopinène. (A chaud, ou avec des acides très concentrés, mais en présence d'eau, c'est la liaison pontale entre ce carbone tertiaire et le groupe isopropyle qui se rompt.)

A chaud, à partir d'une certaine température, variable selon la force de l'acide, avec des acides organiques, l'addition d'une molécule d'acide (ce qui équivaut à une hydratation) se fait à celle des doubles liaisons qui est la plus rapprochée du carbone secondaire. Si la température est trop élevée, ou l'acide trop fort (p. ex. l'acide sulfurique, l'acide trichloracétique) et surtout en présence d'eau, l'addition se fait aussi à la liaison pontale. Il existe pour chaque acide organique d'une force déterminée une température limite jusqu'à laquelle l'addition se fait à la double liaison; au-delà de cette température, l'attaque se fait à la liaison pontale. Cette réaction d'addition des molécules d'acide, est, en outre, susceptible d'être catalysée par des anhydrides mixtes, comme l'anhydride acéto-borique.

L'addition de la première molécule (d'eau ou d'acide) se fait à chaud à la double liaison voisine du carbone secondaire; donc, à chaud, avec des acides organiques, il se forme un hydrate, ou un éther-sel, tout à fait instable, et qui se décompose immédiatement avec régénération de l'acide et formation de pinène :

CH^2, C, CH, CH^2, C CH^3 CH^3, CH^2, CH^2, CH + HR → CH^2 / H, C R, CH, CH H, C CH^3 CH^3, CH^2, CH^2, CH — HR

→ CH^3, C, CH, CH, C CH^3 CH^3, CH^2, CH^2, CH

Pinène

Cette réaction est presque quantitative pour les phénols, qui font

fonction d'acides faibles. Si l'on fait réagir des acides dont la force est plus grande, il se forme, à côté du pinène, une certaine quantité d'éthers de bornyle (et peu d'isobornyle) selon la réaction suivante :

$+ 2HR \rightarrow$ $- HR$

$\rightarrow$

Cette réaction est facilement catalysée, comme nous le verrons plus loin.

Si l'addition se fait à la double liaison voisine du carbone tertiaire, donc à froid, il se forme un éther-sel, plus ou moins stable de l'hydrate de pinène (homonopinol de Wallach). Il a été possible de déterminer la présence et même d'isoler l'éther-sel acide formé entre l'acide sulfurique et le nopinène, c'est-à-dire le sulfate acide du homonopinol, ainsi que son sel de soude et de potasse, dans les eaux résiduaires de la fabrication de l'hydrate de terpine avec le nopinène.

Cet éther-sel acide a été identifié à l'aide de la formation de l'hydrate de pinène, par saponification puis par la formation du terpinéol. Il se transforme finalement en terpine.

Les expériences faites à ce sujet sont décrites plus loin.

On peut donc, par ces essais, établir le mécanisme de la formation de la terpine à partir du nopinène et l'acide sulfurique; elle est la suivante :

$+ HHSO^4 \rightarrow$ $+ HOH$ sap. $\rightarrow$

Instable

Terpinéol

Terpine

Ceci se passe ainsi, et non avec formation intermédiaire de terpine à partir de l'hydrate de pinène, car on n'a pas pu isoler l'hydrate de terpine intermédiaire entre l'hydrate de pinène (ou son éther) et le terpinéol. L'hydrate de terpine semble se former seulement à partir du terpinéol. (*Comp. Wallach, Terpene el Campher*, p. 249.)

I. *Préparation de l'hydrate de pinène.* — 9 part. d'acide sulfurique à 45 0/0 et 8 part. de nopinène sont fortement agitées pendant environ 5 heures à 15-20°. La masse devient épaisse; on la précipite dans 20 parts d'eau additionnée de glace. L'hydrate de terpine se prend en masse; on la laisse pendant 12 heures, puis on décante l'acide dilué. Cet acide contient environ 2 0/00 (deux pour mille) de l'éther sulfonique acide de l'hydrate de pinène :

On peut relarguer cet acide à l'aide de sel marin ou de sulfate de soude, et le cristalliser dans l'alcool absolu (1). Pour obtenir

(1) Cet acide et ses sels semblent d'un certain intérêt au point de vue thérapeutique; ils contiennent la molécule de pinène sous une forme soluble dans l'eau, d'une réaction acide ou alcaline à volonté.

son sel de soude, on peut diluer le liquide de moitié, le neutraliser, ajouter un léger excès de soude ou de potasse caustique puis relarguer le sulfate de l'éther acide avec du sel marin.

Le sel de soude est assez instable et se résiuilie à l'air s'il est légèrement alcalin; on peut toutefois l'obtenir pur en l'essorant très rapidement et sous une légère couche d'éther. Repris à l'eau, il cristallise difficilement. Précipité avec du $CuSO^4$, il donne un sel de cuivre jaunâtre. En le chauffant peu de temps avec de la soude, il se saponifie et donne l'hydrate de pinène. Ce dernier produit peut être entraîné à la vapeur; il est légèrement soluble dans l'eau; on l'extrait à l'éther, lequel, à l'évaporatiou laisse une masse visqueuse qui se prend au bout de deux jours en cristaux (analyse : $C^{10}H^{18}.O$), recristallisés 2 fois, donnent des aiguilles enchevêtrées, P. F. 62°; ils donnent toutes les réactions décrites par Wallach pour le homonopinol. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils donnent du dipentène; par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué, il résulte du terpinéol. Laissé à froid avec de l'acide sulfurique à 5 0/0 pendant quelques jours, et agité de temps en temps, le produit s'empâte, sent le terpinéol, puis donne des cristaux d'hydrate de terpine. L'étude de ce corps est poursuivie.

II. *Isomérisation du nopinène en pinène.* (Addition à la deuxième liaison de la liaison semicyclique.)

Lorsque l'on chauffe du nopinène avec des acides organiques forts à 160° environ (p. ex. 2 molécules d'acide salicylique et 1 mol. de nopinène) on obtient environ 35 à 36 0/0 de nopinène transformé en éthers de bornyle, et une cinquantaine de 0/0 de terpènes, constituant un mélange de pinène, de limonène et de terpiuène; chacun de ces terpènes a pu être identifié dans le mélange, après un fractionnement soigné. On chauffe le mélange de 2 molécules d'acide salicylique et d'une molécule de nopinène au reflux pendant 12 à 20 heures, et on laisse refroidir; on essore le liquide contenant les éthers de bornyle et les terpènes; on additionne de carbonate de soude à 10 0/0, puis on entraîne à la vapeur. Les terpènes passent, les éthers de bornyle restent. Le fractionnement de 100 cc. de terpènes ainsi obtenus avec de l'acide salicylique a donné le tableau de distillation suivant :

1re fraction	10 cc.	P. E. —	158°	P. R.	— 40°
2e —	20	—	158-161°	—	— 44° 20'
3e —	17	—	162-167°	—	— 52° 20'
4e —	16	—	167-172°	—	— 59° 48'
5e	11	—	173-175°	—	— 60° 45

Queues 17 cc.

La première fraction contient donc uniquement du pinène, montrant ainsi que le nopinène a été isomérisé en pinène, comme nous l'avons indiqué au début de ce travail. Nous avons ici l'exemple de l'isomérisation partielle du nopinène en pinène. Mais l'isomérisation totale peut aussi être réalisée.

Si au lieu d'acides organiques forts, on emploie des acides orga-

niques faibles, par ex. : l'acide benzoïque ou l'acide abiétique, et l'on ne dépasse pas une température de 145°, on n'obtient que des éthers de bornyle et uniquement du pinène, et d'autant moins d'éthers de bornyle que l'acide est plus faible.

Si enfin, au lieu d'acides organiques, on emploie des corps à acidité plus faible encore, p. ex. les phénols, et eu excluant toute trace d'eau, on obtient, à condition de ne pas dépasser 145 à 150° C, presque uniquement du pinène comme terpène, et seulement des traces d'éthers de bornyle et de fenchyle. La réaction semble se passer selon le schéma suivant :

Nopinène + HR → … − HR → Pinène

Toutefois, pour que cette réaction ait lieu, il faut que les phénols mis en œuvre aient atteint un certain degré d'acidité. Les phénols trop faibles laissent le nopinène inattaqué. Ainsi le nopinène reste inattaqué, même si on le chauffe pendant 30 heures avec 2 molécules de salicylate de méthyle à 145°. Le produit de la réaction, dissous dans un excès de KOH à 10 0/0 est séparé par décantation du salycilate et entraîné à la vapeur. Les terpèues passent; on trouve un produit d'un P. R. de — 20°7; distillé, ce produit terpénique passe de 161° à 164° indiquant qu'il est constitué de nopinène presque pur; le salicylate de méthyle est donc sans action sur le nopinène.

Par contre, traité dans les mêmes conditions avec 2 molécules de trichlorophénol pour une molécule de nopinène (P. R. — 19°,48), ce dernier donne un produit dont le P. R. est de — 39°,10 et le point d'ébullition de 155° à 158° C, ce qui indique la transformation intégrale du nopinène en pinène; cette réaction est à peine accompagnée de la formation de quelques traces d'éthers de bornyle et de fenchyle.

Le même résultat est obtenu lorsque l'on fait réagir de l'acide abiétique (colophane) sur le nopinène. Cet acide est très faible; son acidité est comparable à celle des phénols. Si l'on chauffe du nopinène avec 2 molécules d'acide abiétique, il y a isomérisation du nopinène en pinène, selon la formule indiquée plus haut. Cette isomérisation, qui est lente, est proportionnelle à la durée du chauffage et à la température. Il ne se forme que des traces d'éthers du bornyle dans cette réaction, mais la formation de camphène semble avoir lieu dans une certaine proportion.

450 gr. d'acide abiétique (colophane crist.) et 100 gr. de nopinène (P. E. 162-163° C; P. R. — 19°,48') ont été chauffés à 130° C, à 140° C, à 160° C et à 175° C pendant 10 heures, puis pendant 20 heures.

Le produit de la réaction a été entraîné à la vapeur, et la teneur en pinène et nopinène du distillat a été déterminée par la méthode de Darmois, en négligeant toutefois la teneur possible en camphène. Tous les terpènes entraînés bouillaient entre 154° C et 164° C.

	Durée de chauffage : 10 heures		Durée de chauffage : 20 heures	
Tempéaature	P. R.	0/0 en pinène	P. R.	0/0 en pinène
130–135°	— 21° 30'	1	— 23° 10'	17
145–150°	— 25° 10'	23	— 30° 15'	49.7
160–165°	— 31° 5'	52	— 35° 20'	74.1
175–180°	— 35° 55''	75	— 39° 22'	97.6

Nous voyons donc qu'au bout de 20 heures de chauffage, à 175° C le nopinène a été complètement isomérisée en pinène. Ces essais sont d'une grande importance pour la distillation de la gemme. Il en résulte qu'au delà de 150° C, il se transforme environ 2 0/0 du nopinène présent dans la gemme en pinène par heure de chauffage; si donc nous voulons faire de l'essence de térébenthine particulièrement active chimiquement, c'est-à-dire si, au moment de la fabrication de l'essence de térébenthine à partir de la gemme nous désirons obtenir une essence particulièrement riche en nopinène, le constituant chimiquement le plus actif de la gemme, il faudra éviter l'isomérisation de ce nopinène par l'acide abiétique au courant de la distillation de la gemme, et ne pas dépasser 150° C comme température de distillation de la gemme.

En ce qui concerne les effets de l'acide benzoïque et d'autres acides plus ou moins forts sur le nopinène, et qui donnent un rendement appréciable en éthers de bornyle à côté de la formation du pinène, ils sont à l'étude et seront publiés prochainement.

En résumant l'action isomérisante des acides sur le nopinène, nous voyons donc que le nopinène peut donner (en négligeant la formation minime des éthers de bornyle), avec des acides, deux isomères. Avec des acides anorganiques, à froid, il donne un éther de l'hydrate de pinène, qui permet d'obtenir ce dernier corps. Avec des acides organiques à chaud (les acides anorganiques à chaud le détruiraient) il se forme un éther d'un autre hydrate de pinène (addition à l'autre double liaison), instable, qui se décompose en régénérant l'acide employé et donnant du pinène. Mais si l'action

des acides ou même des phénols sur le nopinène se fait en milieu un peu humide, il se formera toujours des terpènes monocycliques, comme le limonène, le terpinène, etc., car l'addition se fait alors à la liaison pontale.

III. *Action des catalyseurs sur l'hydratation du nopinène par des acides organiques.* — Tandis que les réactions décrites plus haut nous donnent surtout l'image de l'attaque des doubles liaisons semicycliques du nopinène, nous allons décrire maintenant d'autres hydratations, où l'addition des molécules d'eau ou d'acide se fait et sur les liaisons semicycliques, et sur la liaison pontale, avec formation abondante d'éthers de bornyle. Cet effet est obtenu à l'aide de catalyseurs.

Les essais de l'influence des catalyseurs sur l'hydratation du nopinène, entrepris au courant de l'année 1923 (br. fr., n° 585676, br. augl., n° 22165/24 du 23 septembre 1923) donnèrent une série de résultats inattendus.

On a essayé comme catalyseurs des anhydrides mixtes de l'acide acétique avec un acide organique fort, et avec un acide organique faible. Comme anhydride mixte avec un acide fort, l'acide sulfoacétique mixte, essayé, ne donna aucun résultat, la résinification étant trop rapide, tandis que l'anhydride boroacétique a donné des résultats des plus encourageants.

En effet, si l'on ajoute à un mélange d'une molécule de nopinène et de 2 molécules d'acide acétique glacial, à l'exclusion de toute trace d'eau, et chauffé au bain-marie, un petit peu d'anhydride acétoborique dissous dans l'acétone, ou mieux dans l'acide acétique glacial de façon à ce que la quantité d'acide acétique glacial présente soit au moins celle des 2 molécules pour une molécule de nopinène (il suffit de dissoudre un peu de l'anhydride acétoborique dans les 2 molécules d'acide acétique mis en œuvre) on obtient, indépendamment de l'anhydride acétoborique, déjà au bout de 3-4 heures de réaction, un rendement de 44 à 45 0/0 du pinène en bornéol sous forme d'acétate de bornyle (dosage par saponification à l'aide de potasse alcoolique) au lieu d'une trentaine de 0/0 obtenus dans les mêmes conditions sans catalyseur. La réaction se fait aussi avec l'acide benzoïque. Si le produit contient de l'eau, ou si sa température s'élève au-delà de 115 à 125° C, on obtient des quantités croissantes d'éthers de terpényle. La même réaction sur le pinène a donné un rendement des éthers de bornyle de 10 0/0 à 12 0/0 inférieurs à celui obteuu avec le nopinène. Ceci s'explique par le fait que le pinène se transforme selon 2 réactions parallèles : 1) il se forme des éthers de bornyle par l'addition de deux molécules d'acide à la molécule ; 2) il y a addition à la liaison pontale seulement, et il se forme de l'éther de terpényle, pas trop stable à la température de la réaction, et qui se décompose en limonène (dipentène) en régénérant l'acide ; tandis que pour le nopinène, il y a, outre ces deux réactions, une troisième réaction parallèle, l'addition d'une molécule d'acide sur la deuxième liaison semicyclique comme décrite plus haut ; il se forme ainsi un éther de l'hydrate de pinène, lequel, comme nous l'avons vu plus haut, est instable et se déshydrate en régénérant l'acide et en don-

nant du pinène, lequel réagit alors à son tour. On voit ceci en fractionnant les terpènes formés dans la réaction à côté des éthers d'alcools terpéniques. La réaction avec le pinène donne un mélange de limonène et de dipentène (probablement avec un peu de terpinène). La réaction avec le nopinène donne à côté de ces terpènes monocycliques une quantité assez appréciable de pinène.

En tout cas, l'anhydride mixte, ajouté en petite quantité au mélange d'acide acétique avec du nopinène permet d'augmenter et le rendement en acétate de bornyle, et la vitesse de réaction ; il donne le même résultat s'il est ajouté au mélange chauffé du nopinène et d'autres acides organiques. Plus ces acides sont faibles, plus ils sont exempts d'eau, plus le rendement en éthers de bornyle augmente.

Conclusions. — Le nopinène additionne des acides anorganiques à froid en milieu aqueux, à une de ses liaisons semicycliques. A chaud, avec des acides organiques faibles secs, il réagit en les additionnant à l'autre double liaison semicyclique ; il se transforme ensuite en pinène en perdant la molécule d'acide additionnée. Parallèlement, il y a une légère formation d'éthers de bornyle, due à une addition d'une deuxième molécule d'acide, à la liaison pontale cette fois, et à la perte simultanée de cette deuxième molécule. Cette dernière réaction, parallèle à la réaction d'addition aux liaisons semicycliques est activée en présence de catalyseurs ; le rendement en éthers de bornyle est accru ; mais en même temps, il y a aussi formation de terpènes monocycliques.

Boulogne-sur-Seine, 4 Janvier 1926.

(Laboratoire de recherches de la Cie Landaise de la Gemme et ses Dérivés.)

NOTES DE LABORATOIRE

Préparation du bromure de propargyle; par A. KIRRMANN.

(27.2.1926.)

Louis Henry, en voulant préparer le chlorure et le bromure de propargyle par PCl^3 et PBr^3, a obtenu avec de mauvais rendements des produits assez impurs (*Ann. Soc. Scient.*, Bruxelles, 1878). Il a toujours été géné par la fixation d'hydracide sur la triple liaison. Voici ses données : rendement inférieur à 50 0/0, odeur piquante, $D^{20} = 1,52$, point d'ébullition vers 88°.

Dans l'intention d'éviter la réaction parasite, M. Lespieau avait essayé, avec un faible succès, d'éliminer l'hydracide de temps à autre par addition de carbonate de potasse (*Ann.* [7], t. **11**, p. 286).

On obtient des résultats bien meilleurs en fixant l'acide bromhydrique d'une façon continue et en milieu homogène par l'emploi d'une faible quantité de pyridine. Voici le mode opératoire :

Dans un léger excès de tribromure de phosphore, refroidi à 0°, on fait tomber d'abord quelques gouttes de pyridine bien anhydre, puis goutte à goutte l'alcool propargylique soigneusement desséché et additionné d'environ 15 0/0, eu molécules, de pyridine (une quantité trop grande diminue le rendement), ensuite on distille directement, sans transvaser, à pression réduite. Le produit passe presque pur à 35° sous 130 mm. Rendement 80 0/0.

Point d'ébullition 82°; $D^{19} = 1,579$; $N_D^{19} = 1,4942$. — Réfraction moléculaire trouvée ; 21,97; calculée : 21,90.

L'odeur de ce produit n'est pas du tout piquante. La méthode est appliquable à d'autres alcools non saturés.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole normale supérieure.)

Sur la préparation de l'α-monochlorhydrine de la glycérine; par MM. E. FOURNEAU et I. RIBAS Y MARQUÈS.

(25.2.1926).

La monochlorhydrine de la glycérine est d'un emploi fréquent dans les laboratoires de chimie organique car l'halogène qu'elle contient réagit facilement, ce qui permet l'introduction du reste glycérinique dans beaucoup de molécules organiques.

Il existe plusieurs procédés pour préparer la monochlorhydrine. Nous signalerons surtout les suivants :

Berthelot (1) et Hanriot (2) l'obtiennent en saturant la glycérine par l'acide chlorhydrique, puis en chauffant en tube scellé à 100°. Plusieurs procédés brevetés ne sont que des modifications de celui de Berthelot. Un mode opératoire plus original consiste à traiter la glycérine par le chlorure de soufre, mais daus ce cas, comme dans les précédents, on obtient la monochlorhydrine mélangée à une certaine quantité de dichlorhydrine.

Une méthode fournissant la monochlorhydrine dans un état de pureté très grand consiste à traiter l'épichlorhydrine par l'eau en tube scellé à 120° (Reboul) (3). Hanriot (4), a modifié ce procédé en chauffant un mélange d'épichlorhydrine avec l'eau en présence de monochlorhydrine. Il faut maintenir l'ébullition pendant au moins 24 heures.

La méthode que nous proposons est une modification importante de celle de Reboul et elle permet d'obtenir la monochlorhydrine en très peu de temps. Elle consiste à chauffer l'épichlorhydrine avec

(1) *A.*, t. **88**, p. p. 311.
(2) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **17**, p. 62.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **60**, p. 3; *A.*, supp. 1, p. 238.
(4) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **17**, p. 75.

de l'eau en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique qui agit comme catalyseur. On part de la dichlorhydrine, qui est un produit commercial d'un prix très abordable. On la transforme en épichlorhydrine. Voici, en quelques mots, comment on opère :

On prépare une dissolution, aussi concentrée que possible, d'hydrate de sodium titré. On en introduit une mol. dans une mol. de dichlorhydrine commerciale purifiée au préalable par distillation. On agite le mélange dans un flacon, pendant une heure. On décante et on extrait l'épichlorhydrine avec de l'éther. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude. On évapore l'éther et on fractionne le résidu. Les rendements atteignent 90 0/0 de la théorie.

On introduit alors l'épichlorhydrine dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On y ajoute 3 mol. d'eau et, pour chaque mol. d'épichlorhydrine, 5 cc. d'acide sulfurique à 10 0/0. Il se forme deux couches. On chauffe au bain-marie et, dès que la température du contenu du ballon atteint les environs de 100°, une réaction se manifeste et le liquide se met à bouillir. Au bout de 5 minutes, l'ébullition est terminée; les deux couches ont disparu. On continue à chauffer pendant 30 minutes jusqu'à ce qu'une goutte du produit de la réaction, dilué dans un tube à essai, donne une solution limpide. On laisse refroidir; on neutralise avec de l'eau de baryte et on distille le produit dans le vide, d'abord au bain-marie pour chasser l'eau, puis à feu nu pour distiller la monochlorhydrine qui passe entre 147 et 150° sous 15 mm. environ. Les rendements atteignent 85-90 0/0.

La monochorhydrine qu'on trouve dans le commerce est assez difficile à purifier. Après 2 distillations dans le vide, 350 cc. d'un échantillon commercial nous a donné 185 gr. de produit pur, totalement soluble dans l'eau. Les rendements sont donc de 53 0/0.

Nous avons l'intention de poursuivre ce travail et d'étudier l'ac- catalytique de l'acide sulfurique sur d'autres oxydes d'éthylène.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique,
Institut Pasteur.)

TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES

(1926)

Depuis la publication de notre table, en janvier 1923, un grand nombre d'éléments chimiques ont été analysés. Ce sont les suivants : Se — Ti — V — Cr — Mu — Co — Cu — Ga — Ge — Sr — Y — Zr — Ag — Cd — In — Sb — Te — Ba — La — Ce — Pr — Nd — Bi. D'autre part l'existence de certains isotopes, qui paraissait incertaine, a été confirmée pour le Si, le Ca et le Fe. Des résultats définitifs ont été obtenus pour Hg.

Nous avons substitué *aux masses des isotopes* leurs *numéros nucléaires* c'est-à-dire, d'un point de vue théorique, le nombre total de protons contenus dans le noyau de l'atome, nombre qui est extrêmement voisin de celui qui représente la masse atomique dans le système $O = 16$.

En conséquence nous avons supprimé la colonne relative à la précision des mesures. En effet, à la seule exception de l'hydrogène, les nombres s'identifient aux masses mesurées, avec une précision de 0,2 0/0. Nous avons également supprimé la colonne relative aux noms d'auteurs, lesquels sont au nombre de trois seulement, et dont les noms figurent dans les références.

La liste des références donne une bibliographie complète de la question.

F. W. Aston; Gregory P. Baxter; Bohuslav Brauner; A. Debierne; A. Leduc; T. W. Richards; Frederick Soddy; G. Urbain.

TABLE DES ISOTOPES.

Elément	Numéro atomique	Poids atomique (1)	Nombre d'isotopes	Numéro nucléaire (2)	Références
H	*1*	1,008	1	1	3 ; 5
He	*2*	4,00	1	4	3 ; 5
Li	*3*	6,940	2	7 ; 6	9 ; 10 ; 14 ; 16
Be-Gl	*4*	9,02	1	9	17
B	*5*	10,82	2	11 ; 10	6 ; 7
C	*6*	12,000	1	12	2 ; 5
N	*7*	14,008	1	14	3 ; 5
O	*8*	16,000	1	16	2 ; 5
F	*9*	19,00	1	19	6 ; 7
Ne	*10*	20,2	2	20 ; 22	1 ; 4 ; 5
Na	*11*	22,997	1	23	11 ; 14
Mg	*12*	24,32	3	24 ; 25 ; 26	15 ; 16
Al	*13*	26,97	1	27	21
Si	*14*	28,06	3	28 ; 29 ; 30	6 ; 7 ; 34
P	*15*	31,027	1	31	6 ; 7
S	*16*	32,064	1	32	6 ; 7
Cl	*17*	35,457	2	35 ; 37	2 ; 5 ; 13
A	*18*	39,91	2	40 ; 36	3 ; 5 ; 8
K	*19*	39,096	2	39 ; 41	11 ; 14
Ca	*20*	40,07	2	40 ; 44	18
Sc	*21*	45,10	1	45	28 ; 29
Ti	*22*	48,1	1	48	28 ; 29
V	*23*	50,96	1	51	28 ; 29
Cr	*24*	52,01	1	52	28 ; 29
Mn	*25*	54,93	1	55	28 ; 29
Fe	*26*	55,84	2	56 ; 54	19 ; 34
Co	*27*	58,94	1	59	28 ; 29
Ni	*28*	58,69	2	58 ; 60	12
Cu	*29*	63,57	2	63 ; 65	27 ; 29
Zn	*30*	65,38	4	64 ; 66 ; 68 ; 70	18
Ga	*31*	69,7	2	69 ; 71	28 ; 29
Ge	*32*	72,60	3	74 ; 72 ; 70	26 ; 29
As	*33*	74,96	1	75	6 ; 7
Se	*34*	79,2	6	80 ; 78 ; 76 ; 82 ; 77 ; 74	21
Br	*35*	79,916	2	79 ; 81	6 ; 7
Kr	*36*	82,9	6	84 ; 86 ; 82 ; 83 ; 80 ; 78	3 ; 5
Rb	*37*	85,44	2	85 ; 87	11 ; 14
Sr	*38*	87,63	2	88 ; 86	28 ; 29 ; 31 ; 34

TABLE DES ISOTOPES (Suite).

Élément	Numéro atomique	Poids atomique (1)	Nombre d'isotopes	Numéro nucléaire (2)	Références
Y	*39*	88,9	1	89	28 ; 29
Zr	*40*	91	3 (4)	90 ; 94 ; 92 ; (96)	32 ; 34
Ag	*47*	107,880	2	107 ; 109	28 ; 29
Cd	*48*	112,41	6	114 ; 112 ; 110 ; 113 ; 111 ; 116	33 ; 34
In	*49*	114,8	1	115	30 ; 34
Sn	*50*	118,70	7 (8)	120 ; 118 ; 116 ; 124 ; 119 ; 117 ; 122 ; (121)	20 ; 24
Sb	*51*	121,77	2	121 ; 123	23 ; 24
Te	*52*	127,5	3	128 ; 130 ; 126	33 ; 34
I	*53*	126,932	1	127	8 ; 13
Xe	*54*	130,2	7 (9)	129 ; 132 ; 131 ; 134 ; 136 ; 128 ; 130 ; (126) ; (124)	3 ; 5 ; 8 ; 13 ; 21
Cs	*55*	132,81	1	133	11 ; 14
Ba	*56*	137,37	1 (2)	138 ; (136)	31 ; 32 ; 34
La	*57*	138,90	1	139	31 ; 34
Ce	*58*	140,25	2	140 ; 142	32 ; 34
Pr	*59*	140,92	1	141	31 ; 34
Nd	*60*	144,27	3 (4)	142 ; 144 ; 146 ; (145)	31 ; 32 ; 34
Hg	*80*	200,6	6	202 ; 200 ; 199 ; 198 ; 201 ; 204	2 ; 3 ; 5 ; 35
Bi	*83*	209,00	1	209	33 ; 34

(1) Valeurs internationales pour 1925.
(2) Par ordre d'importance d'après l'intensité des bandes spectrales.

RÉFÉRENCES

1. Aston, *Nature*, 27 Novembre 1919.
2. Aston, *Nature*, 18 Décembre 1919.
3. Aston, *Nature*, 4 Mars 1920.
4. Aston, *Philosophical Magazine*, Avril 1920.
5. Aston, *Philosophical Magazine*, Mai 1920.
6. Aston. *Nature*, 1er Juillet 1920.
7. Aston, *Philosophical Magazine*, Novembre 1920.
8. Aston, *Nature*, 9 Décembre 1920.
9. Aston and Thomson, *Nature*, 24 Février 1921.
10. Dempster, *Science*, 15 Avril 1921.
11. Aston, *Nature*, 17 Mars 1921.
12. Aston, *Nature*, 23 Juin 1921.
13. Aston, *Philosophical Magazine*, Juillet 1921.
14. Aston, *Philosophical Magazine*, Septembre 1921.
15. Dempster, *Science*, 10 Décembre 1921.
16. Dempster, *Physical Review*, Décembre 1921.
17. G. P. Thomson, *Philosophical Magazine*, Novembre 1921.
18. Dempster, *Physical Review*, t. **19**, p. 431 ; 1922.
19. Aston, *Nature*, 2 Septembre 1922.
20. Aston, *Nature*, 24 Juin 1922.
21. Aston, *Nature*, 18 Novembre 1922.
22. Dempster, *Physical Review*, t. **20**, p. 636; 1922.
23. Aston, *Nature*, Décembre 1922.
24. Aston, *Philosophical Magazine*, Mai 1923.
25. Aston, *Nature*, 2 Juin 1923.
26. Aston, *Nature*, 9 Juin 1923.
27. Aston, *Nature*, 4 Août 1923.
28. Aston, *Nature*, 22 Septembre 1923.
29. Aston, *Philosophical Magazine*, Février 1924.
30. Aston, *Nature*, 9 Février 1924.
31. Alton, *Nature*, 14 Juin 1924.
32. Aston, *Nature*, 23 août 1924.
33. Aston, *Nature*, 15 Novembre 1924.
34. Aston, *Philosophical Magazine*, Juin 1925.
35. Aston, *Nature*, Août 1925.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 MARS 1926.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1925 et le Budget prévisionnel de 1926 sont approuvés.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Nicolas WLODAWETZ, PASTAK.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Paul ROSE, ingénieur-chimiste, 13, rue de Buci, à Paris, présenté par MM. G. URBAIN et V. AUGER.

Mlle W. EGOROFF, chimiste diplômée, laboratoire de Chimie organique de l'Université de Leningrad, présentée par M. Al. FAVORSKY et Mme ZALESSKY-KIBARDINE.

MM. Jan KROLIKOWSKI, docteur de l'Université, Pruszkow z. Warszowskiej dom wT, Pologne; C. POMONIS, 41, rue Bolbitine, Ibrahimieh Ramlek, Alexandrie, Egypte; Karel VIGNATI, Prêrov, Tchécoslovaquie;

présentés par MM. GUNTZ et COURTOT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Action de l'acide picrique sur les pinènes, thèse de docteur en pharmacie de M. Adida.

Recherches sur les méthylalcoylglycérines, thèse de doctorat en pharmacie, de M. G. Morel.

Un pli cacheté (n° 424) a été déposé par M. CAMPARDOU, à la date du 22 mars 1926.

Un pli cacheté (n° 425) a été déposé par M. J. F. DURAND, à la date du 22 mars 1926.

La Société Industrielle de Mulhouse informe la Société chimique de France qu'elle célèbrera, le samedi 25 juin 1926, le centième anniversaire de sa fondation.

M. Prud'homme a envoyé une note intitulée : « Les températures critiques des dérivés du silicium. » Cette note sera publiée au *Bulletin.*

Variation de l'entraînement du polonium avec la masse de l'entraîneur et les conditions de milieu.

M. J. Escher Desrivières expose ce qui suit :

Au cours de certaines réactions, l'entraînement du polonium par une matière peu soluble est presque total quelles que soient les conditions de masse de l'entraîneur. J'ai constaté, notamment, qu'en milieu chlorhydrique normal, des traces de sulfure de bismuth de l'ordre du dixième de milligramme entraînent pratiquement tout le polonium dissous.

Certaines réactions, au contraire, sont caractérisées par le fait que la précipitation de la matière active étudiée est conditionnée, au cours de ces réactions, par la masse de matière entraînante utilisée. Ainsi en milieu sodique 2 normal, le polonium se sépare partiellement du fer transformé en hydrate, lorsque la quantité d'hydrate en expérience n'excède pas 1 milligramme, mais le radioélément, dans ces conditions de milieu, accompagne le composé ferrique si la masse de ce corps est suffisamment importante. J'ai étudié la relation qui lie, dans ce cas, à la masse m de l'entraîneur le rapport $\frac{Xp}{Xd}$ des quantités de polonium associées aux phases solides et liquides des systèmes réalisés, la teneur en ions OH du solvant demeurant invariable. Cette relation est la suivante :

$$\frac{X_p}{X_d} = am^{\alpha}$$

a et α étant deux constantes différentes de 1.

J'ai, d'autre part, constaté que le polonium en solution avec certains métaux, dans des conditions de milieu déterminées, se sépare *toujours* de ces métaux transformés en composés insolubles, sous l'action d'un réactif donné, quelle que soit la masse du composé insoluble formé. Ainsi, j'ai étudié le comportement du polonium en présence du sulfate de plomb prenant naissance au sein d'une solution neutre de nitrate de plomb traitée par l'acide sulfurique, sans excès de réactif ; la quantité relative de polonium entraînée décroît avec la masse du précipité, ce qui s'explique en tenant compte de la teneur croissante en ions H de la phase liquide finale; cette quantité tend vers une limite qui est 30 0/0 lorsque la masse de sulfate formée augmente.

J'ai vérifié, d'autre part, que pour une masse donnée d'une matière entraînante déterminée, l'entraînement du polonium par cette matière dépend des conditions de milieu.

Je précise dans cette note, qu'en milieu acide, le chlorure d'argent formé à l'intérieur d'une solution de nitrate d'argent, sans excès d'ions chlore, fixe de notables quantités de polonium associé à l'argent dans la solution initiale; cette fixation qui dépend

d'aillenrs de la masse de l'entraîneur (réactions du type 2) est pratiquement nulle lorsque la phase liquide finale contient un excès d'ions chlore.

J'ai constaté très clairement que la séparation du polonium et de l'argent au cours de ces réactions est exclusivement imputable aux ions négatifs de polarité inverse à ceux du polonium, et contenus dans la solution finale. En effet, elle se manifeste totale lorsque le réactif utilisé est une solution neutre de chlorure de sodium ou de potassium de titre convenable, et d'ailleurs un excès d'acide nitrique associé à cette solution ne stabilise pas la matière active dans son solvant.

Il semble que ces quelques considérations soient de nature à rendre quelques services au cours d'une étude plus complète de l'entraînement d'une matière quelconque par un précipité. Les phénomènes d'entraînement obéissent sans doute à des lois complexes mais générales et la simplicité des techniques de la radioactivité permet, dans quelques cas particuliers, de les analyser avec une assez grande certitude.

Action de l'acide picrique sur les pinènes α et β.

MM. Delépine et Adida ont repris les expériences de Lextreit, Tilden et Forster, Murayama et Otsuka, relatives à l'action de l'acide picrique sur les essences de térébenthine, en s'appliquant à les réaliser avec les pinènes α et β aussi purs que possible. Leur but principal était de vérifier si, à côté d'éther de bornéol, il se formerait un éther de fenchol, comme avec les acides carboxylés. C'est ce qui s'est produit. Les auteurs ont obtenu des dérivés à peu près aussi actifs, carbures compris, que dans les expériences de M. Delépine avec l'acide benzoïque et l'acide trichloracétique.

Sur la constitution du soi-disant sel de potassium du picrate de bornyle.

M. Delépine et Mlle Grandperrin exposent leurs recherches sur un présumé sel de potassium, que donne le picrate de bornyle $C^{10}H^{17}OC^6H^2(NO^2)^3$ avec la potasse alcoolique. Il s'agit en réalité d'un composé de formule $(C^{10}H^{17}O)(C^2H^5O)C^6H^6(NO^2)^2 : NO^2K$ analogue à ceux que l'on connaît comme dérivant d'autres éthers picriques. On peut obtenir des sels de Rb et Cs correspondants, ainsi qu'un sel de potassium dérivé du picrate de fenchyle.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 11 MARS 1926.

Présidence de M. DOUMER.

M. Michel POLONOVSKI expose les derniers résultats des recherches que M. Max POLONOVSKI et lui-même poursuivent *sur les aminoxydes des alcaloïdes à fonction basique tertiaire.* Ils décrivent les propriétés et les sels caractéristiques des N-oxydes d'hyoscyamine, d'atropine, de scopolamine, etc. ainsi que leurs éthers sulfaminiques. Ils montrent que tous ces composés N-oxydlques à l'état pur ne mettent pas l'iode en liberté dans une solution de KI, mais donnent au contraire des iodhydrates bien cristallisés. Ils étudient plus spécialement la transformation des éthers sulfaminiques et leur isomérisation partielle en dérivés sulfonés et signalent, en outre, l'action hydrolysante de H^2O^2 sur les alcaloïdes à fonction éther, action tantôt partielle (tropéines et scopoléines tantôt même intégrale (cocaïne, aconitine, diacétylmorphine, etc.).

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 20 MARS 1926.

Présidence de M. GUNTZ.

MM. CH. COURTOT et C. POMONIS rendent compte de leurs recherches sur la nitration du sulfure de diphénylène et sur la réduction du dérivé mononitré et du dérivé trinitré obtenus. La constitution du diaminodiphénylène-sulfure a été établie. Il en résulte que les groupes nitrés et aminés se placent en 2-7. La thiobenzidine de Dahl à laquelle on attribue (sans qu'il ait été possible aux auteurs de trouver dans la littérature d'arguments suffisants en faveur de cette thèse) la formule d'un 2.7-diaminodiphénylène-sulfure est très différente du produit décrit par Courtot et Pomonis. A côté des produits de nitration, on trouve de la diphénylènesulfinone. Voir Notes aux *C. R.*, mars 1926.

M. ANZIANI expose au nom de MM. VAVON et HERYNK et au sien les résultats d'une étude des orthocyclohexyl-cyclohexanols cis et trans.

Ces 2 alcools ont été préparés à partir de l'orthocyclohexanone, les cis par hydrogénation au platine, le trans par hydrogénation au sodium et à l'alcool.

Chaque alcool a été purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide et aussi de son succinate acide. Chacun de ces éthers a été recristallisé jusqu'à point de fusion constant. La pureté était d'ailleurs contrôlée par saponification fractionnée qui conduisait aux mêmes constantes pour l'alcool de tête et l'alcool de queue.

Les constantes physiques sont les suivantes :

Dérivés *cis*	Alcool	F = 60°
	Phtalate acide (2 formes cristallines)	F = 112-113° ; F = 126-127°
	Succinate acide	F = 114°
	Phényluréthane	F = 148°
Dérivés *trans*	Alcool	F = 53-54°
	Bhtalate acide	F = 123-124°
	Succinate acide	F = 130-131°
	Phényluréthane	F = 132°

L'alcool *cis* s'éthérifie plus difficilement que le *trans*. Les éthers cis se saponifient plus lentement que les éthers trans, le rapport des vitesses étant de 30 pour les succinates (à 39°), de 27 à 68° et de 14 à 100° pour les phtalates.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

M. Peignier communique les résultats de mesures polarimétriques sur le bornéol, l'isobornéol et leurs éthers.

La nature du solvant a une influence notable sur le pouvoir rotatoire de tous les corps étudiés.

C'est ainsi qu'à la concentration C = 0,05, le bornéol donne :

Dans le benzène	$[\alpha]_{578} = -41°7$
Dans l'alcool éthylique	-39
Dans l'acide acétique	-35

L'isobornéol présente des variations beaucoup plus marquées, comme l'avait montré M. Haller :

Dans le benzène	$[\alpha]_{578} = -20°3$
Dans l'alcool éthylique	$-35,7$
Dans l'acide acétique	$-39,7$

Dans les solvants qui donnent de faibles valeurs, l'augmentation de la concentration provoque une augmentation du pouvoir rotatoire.

Ces variations peuvent s'interpréter par l'existence de l'isobornéol en solution sous deux formes, la proportion de chacune d'elles variant suivant le solvant et la concentration.

Les éthers d'isobornyle étudiés (phtalate, succinate, benzoate et isovalérate) n'offrent pas de variations aussi considérables. Elles sont même plutôt plus faibles que celles observées sur les éthers bornyliques correspondants.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 69. — Les températures critiques des dérivés du silicium; par M. Maurice PRUD'HOMME.

(24.3.1926.)

Dans un travail précédent (1), j'ai montré que la temp. crit. des corps composés d'un métal et d'un métalloïde est une fonction linéaire de celle de ce dernier, la temp. crit. du métal n'intervenant pas.

Il serait plus juste de dire, car le même phénomène a lieu avec le carbone, que la temp. crit. des corps, pour lesquels celle-ci atteint quelques milliers de degrés, n'intervient pas.

Pourtant le silicium semble faire exception à cette règle. On trouve en effet :

SiH^4	273°	6 H + 81	273°
$SiCl^4$	501	Cl + 82	501
$SiBr^4$	656	Br + 81	656

H, Cl et Br représentent les temp. crit., 32, 419 et 575 de ces trois corps.

Le résidu constant 81°, après l'attribution des valeurs entières de H, Cl et Br doit donc correspondre à uue fraction $\frac{T_c}{n} = 81$ de la temp. crit. du silicium.

Si l'on considère les 3 éléments Si, P et S, on constate que leurs numéros atomiques 14, 15 et 16 se suivent, et que les masses de leurs isotopes sont pour Si, 28, 29 et 30, pour P 31 et enfin pour S 32.

Ces 3 éléments semblent donc de tous points comparables.

Il semble exister diverses variétés de Si amorphes, mal définies du reste. Quant au Si métall. sa temp. de fusion est d'environ 1700° sbsolus; sa temp. crit. atteindrait plusieurs milliers de degrés. Il se trouve donc mis hors de cause.

Mais si l'on poursuit le parallèle des propriétés phys. entre les 3 corps, Si, P et S, on est amené à admettre, sinon à l'état de liberté, du moins dans ses combinaisons avec d'autres éléments, l'existence d'un Si, dont la temp. crit. serait du même ordre de grandeur que celles de P et S.

Si dans la formule $\frac{T_c}{n} = 81$ on fait par ex. $n = 3^2$, valeur qui semble recevable, on trouve pour la temp. crit. de ce Si hypothétique $T_c = 730$.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 37, p 1332 et 1335.

Les temp. crit. des 3 corps seraient : Si 730 — P 850 — S 1100. La différence entre les deux premières est la moitié de celle qui existe entre la seconde et la troisième.

On a adopté pour la temp. crit. de P le nombre 850 au lieu de 870°; il donne pour PH^3 une répartition plus rationnelle des temp. crit. de P et H que celle qui avait été indiquée, $\frac{1}{3}P + H$, et l'on a finalement :

PH^3..........	326°	$\frac{1}{6}P + 6H$.....	332°
PCl^3.........	558	$\frac{1}{6}P + Cl$......	560
PBr^3.........	714	$\frac{1}{6}P + Br$.....	716

N° 70. — Mesure de l'aimantation des poudres ferromagnétiques ; par Raymond CHEVALLIER.

(1.3.1926.)

La balance Curie-Chéneveau, commode pour suivre les variations de susceptibilité d'une poudre paramaguétique, ne convient pas pour étudier les poudres ferromagnétiques, car, étant donnée l'hystérésis, ses indications ne peuvent pas être interprétées de façon sûre ni traduites en valeur absolue. La présente note étudie un appareil pratique permettant d'effectuer ces mesures par induction et de les exprimer en unités absolues, opération nécessaire pour que les résultats soient vérifiables. Il est inutile d'insister sur l'intérêt chimique d'une semblable étude. Parmi les composés du fer, du nickel, du cobalt, du chrome et du manganèse, maints oxydes borures ou phosphures se présentent sous forme de poudres ferromagnétiques que l'on ne peut avoir à l'état compact parce qu'elles se détruisent avant de fondre. La mesure de leur aimantation permettra souvent de suivre des transformations ou de préciser des espèces chimiques que d'autres méthodes laissaient dans l'ombre, comme nous le montrerons dans des notes ultérieures (1).

PRINCIPE DE L'APPAREIL. — La poudre à étudier est placée dans un petit ballon B, occupant exactement une cavité hémisphérique, creusée dans un cylindre de fibre A. Sur le pourtour de ce cylindre, dans une profonde échancrure est enroulé un fil fin qui constitue la bobine F. Le centre de symétrie de cette bobine coïncide par construction avec celui de la sphère B.

L'ensemble est porté par un cylindre de bois C, entrant exactement dans un solénoïde E et fixé sur une table représentée schématiquement en D. La hauteur de C est telle que, le solénoïde reposant sur la table, le centre de B coïncide avec le sien. Toutes les pièces faites au tour sont d'ailleurs bien centrées ce qui est indispensable.

(1) Ce même appareil fut déjà utilisé pour l'étude de l'oxyde ferrique ferromagnétique, R. CHEVALLIER, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1473.

Le champ inducteur est produit par E ; en l'absence de la poudre magnétique B, il crée dans F un certain flux qui doit être compensé. Dans ce but une bobine I fixée sous la table et mise en série avec F assure presque totalement cette compensation. La bobine mobile G permet de parfaire le réglage.

La *figure* 1 représente la disposition générale, les connexions et les grandeurs relatives des diverses parties.

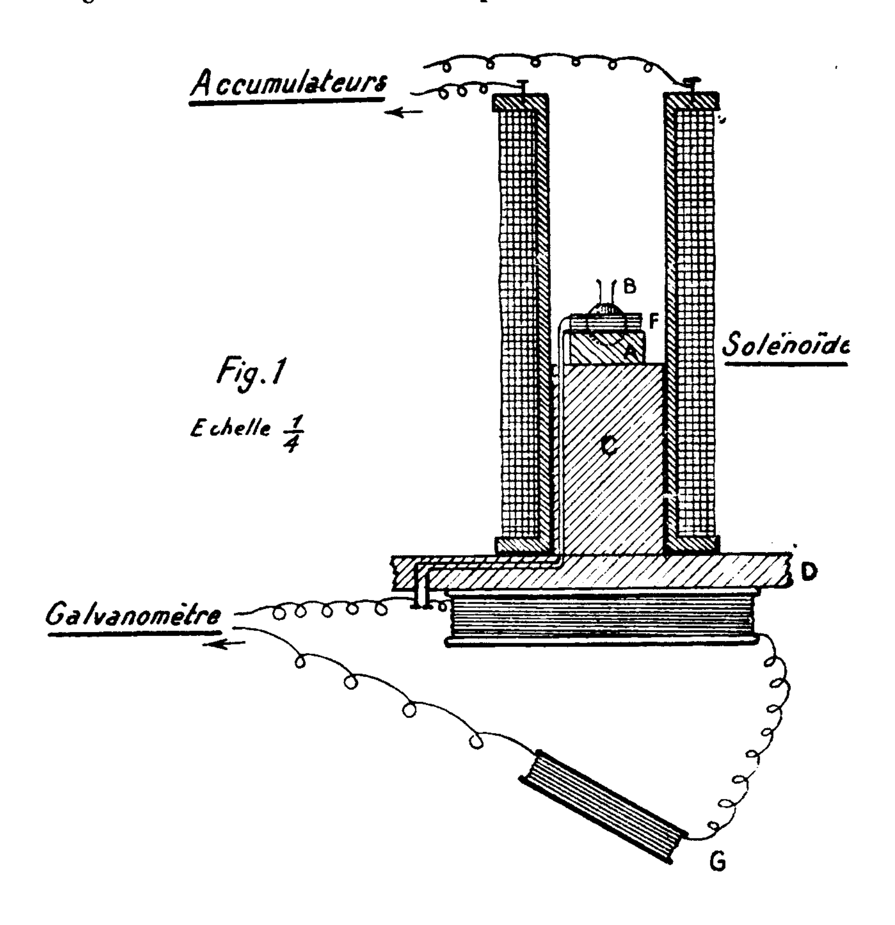


Fig. 1

Echelle $\frac{1}{4}$

Données numériques. — Voici quelques détails nécessaires pour reproduire l'appareil :

Solénoïde E. Fil de $1^{mm},5$ de diamètre, bobiné sur 205 mm. de longueur et sur une épaisseur de 14 couches.

Rayon moyen des couches = 45 mm.
Nombre n de spires au cm. = 71,7

Champ au centre en gauss pour un courant de i ampères. $= \frac{4\pi n i}{10} \cos \alpha = 82,6\ i$

α étant l'angle sous lequel on voit du centre du solénoïde le rayon moyen de ses faces terminales $\left(\operatorname{tg}\alpha = 45 : \frac{205}{2}\right)$.

Bobine F. Fil de $0^{mm},2$ de diamètre, bobiné sur une épaisseur de $7^{mm},25$ et une longueur de 6 mm.

$$\text{Nombre total de spires} = 650$$

Si la distribution est uniforme (ce que l'on s'est efforcé de réaliser) les 650 spires forment 28 couches (N_2) de 23,2 spires (N_1) chacune. D'une couche à la suivante la distance croît radialement de :

$$e = 0{,}259 \text{ mm.}$$

Le rayon de la première couche est :

$$R' = 12{,}13 \text{ mm.}$$

Bobines compensatrices :

G. 185 spires sur 10 couches de diamètre moyen 80 mm.
I. 500 spires (environ) de diamètre extérieur 15 cm. Cette bobine est à 15 cm. environ du centre du solénoïde.

Galvanomètre. — On trouvera tous les détails sur le galvanomètre utilisé dans un mémoire sur l'aimantation des laves (1). On a utilisé la petite sensibilité (II) correspondant à une résistance du cadre de 5,5 ohms seulement.

Expression des mesures en valeur absolue. — L'appareil étant réglé au point de vue de la compensation, quand on établit un courant i dans le solénoïde, la poudre étant en place, le galvanomètre accuse une déviation θ. Nous nous proposons dans le calcul qui suit de trouver la relation qui lie θ au moment magnétique M de la sphère. La difficulté provient de ce qu'une partie seulement de la surface totale de F est comprise dans le milieu aimanté, l'épaisseur de fil bobiné étant de même ordre que le rayon de la sphère B. Nous négligerons dans ce calcul l'action de B sur les bobines compensatrices qui n'atteint pas le centième de l'influence sur F.

1° *Flux d'induction traversant la bobine F.* — Considérons (*fig.* 2) une sphère de centre O et de rayon R, ayant une aimantation J uniforme suivant l'axe des x; on sait qu'au point de vue du champ extérieur qu'elle crée, cette sphère est équivalente à un doublet placé à l'origine ayant même moment magnétique qu'elle, soit :

$$M = \frac{4}{3}\pi R^3 . J$$

Le champ en un point M du plan équatorial oy situé à la distance r de O est donc :

$$F = \frac{M}{r^3}$$

(1) R. Chevallier, *Ann. de Ph.* (10), 1925, t. **4**, p. 112.

et le flux envoyé dans la couronne élémentaire comprise entre les circonférences r et $r + dr$ sera :

$$d\Phi = 2\pi r dr \frac{M}{r^3}$$

Soit pour la couronne s'étendant de la sphère jusqu'à la circonférence R′ :

$$\Phi = 2\pi M \int_R^{R'} \frac{dr}{r^2} = 2\pi M \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'}\right)$$

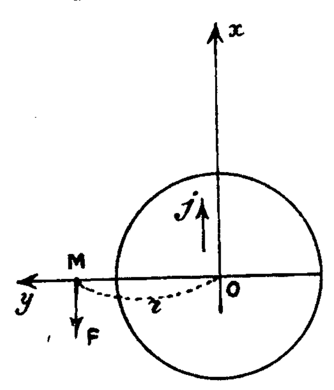


Fig. 2

Ceci posé, considérons dans le plan équatorial oy, $n + 1$ spires de rayons :

$$R', R' + e \ldots R' + ne$$

Le flux total qui les traverse par leur surface comprise dans l'air sera :

$$\Phi = 2\pi M \left(\frac{n+1}{R} - \sum_0^n \frac{1}{R' + ne}\right)$$

ou en posant $\frac{e}{R'} = \varepsilon$ quantité que nous supposerons petite.

$$(1) \qquad \Phi = 2\pi M \left(\frac{n+1}{R} - \frac{1}{R'} \sum_0^n \frac{1}{1 + n\varepsilon}\right)$$

Pour évaluer la somme, on remarquera qu'elle représente l'aire totale des rectangles de la (*fig.* 3), qui, étant donnée la petitesse de ε, diffère peu de l'aire limitée par la courbe C et les ordonnées $0, n + 1$.

Nous écrirons donc :

$$(2) \qquad \sum_0^n \frac{1}{1 + n\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{n+1} \frac{\varepsilon\, dn}{1 + n\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{Log}_e[1 + (n + 1)\varepsilon]$$

Considérons maintenant une bobine annulaire analogue à F comprenant N_2 couches de fil, chaque couche étant constituée de N_1

spires. La première a comme rayon moyen R′ et ce rayon croît radialement de e quand on passe d'une couche à la suivante. Plaçons cette bobine de façon que son centre coïncide avec O (*fig.* 2) et que J soit normal au plan des spires également réparties de part et d'autre de l'équateur oy.

Il est d'abord évident que toutes les spires d'une même couche

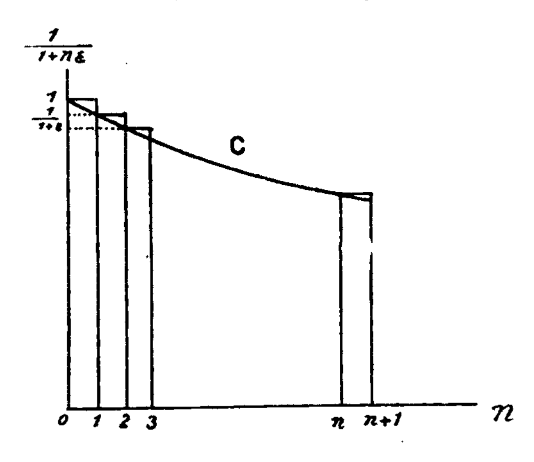


Fig. 3

sont au second ordre près traversées par un flux identique. Les relations (1) et (2) fournissent donc immédiatement le flux total qui traverse la partie de la bobine située dans l'air, soit :

$$\Phi' = 2\pi M N_1 \left[\frac{N_2}{R} - \frac{1}{e} \operatorname{Log}_e \left(1 + N_2 \frac{e}{R'}\right)\right] \tag{3}$$

C'est également le flux d'induction dans cette partie de la bobine.

Dans la seconde partie, intérieure au milieu aimanté, l'induction est naturellement :

$$B = 4\pi J - \frac{4\pi J}{3} = \frac{8\pi J}{3}$$

le champ se réduisant au champ démagnétisant $-\frac{4\pi J}{3}$, et le flux correspondant sera :

$$\Phi'' = \frac{8\pi J}{3} \cdot N_1 N_2 \cdot \pi R^2 = 2\pi M \cdot \frac{N_1 N_2}{R} \tag{4}$$

Remarquant que Φ' et Φ'' sont de signe contraire on obtient le flux total d'induction cherché :

$$\Phi = \Phi'' - \Phi' = 2\pi M \frac{N_1}{e} \operatorname{Log}_e \left(1 + N_2 \frac{e}{R'}\right) \tag{5}$$

Ce flux pour une bobine donnée est proportionnel au moment magnétique et ne dépend pas des dimensions de la sphère aimantée.

Application. — Calculons pour la bobine F le coefficient de proportionnalité. On trouve en utilisant les données numériques :

$$\mathrm{Lg}o_e \left(1 + N_2 \frac{e}{R'}\right) = 0,469 \qquad \Phi = 2\pi N_1 \,.\, 18,11 \,.\, M$$

2° *Tarage de l'appareil.* — L'ensemble des bobines F. G. I. étant fermé sur le galvanomètre, si l'on produit une variation brusque $\Delta\Phi$ du flux d'induction qui les traverse, le galvanomètre accuse une impulsion proportionnelle à $\Delta\Phi$:

$$\theta = K\,\Delta\Phi$$

Circuit et galvanomètre restant invariables au cours des expériences, K est une constante qu'il s'agit de déterminer.

Dans ce but on effectue l'expérience suivante : Le solénoïde et la bobine F étant en place on éloigne les bobines compensatrices, préalablement mises en série avec F et le galvanomètre, de façon que le solénoïde ne leur envoie qu'un flux négligeable. On crée alors brusquement un champ H connu et l'on note la déviation θ_1 du galvanomètre. Si S est la surface totale de la bobine F on a :

$$\theta_1 = KHS$$

Avec les notations déjà utilisées :

$$S = N_1 \pi \sum_0^n (R' + ne)^2 = N_1 \pi R'^2 \sum_0^n (1 + n\varepsilon)^2$$

La somme se calcule immédiatement en utilisant les relations connues :

$$\sum_0^n n = \frac{n(n+1)}{2} \qquad \sum_0^n n^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

Il vient :

$$S = N_1 N_2 \pi R'^2 \left[1 + (N_2 - 1)\frac{e}{R'} + \frac{(N_2 - 1)(2N_2 - 1)}{6}\left(\frac{e}{R'}\right)^2\right]$$

Application. — Avec nos données numériques on trouve :

$$S = N_1 N_2 \,.\, \pi \,.\, 2,504 \text{ cm}^2$$

Comme pour un courant d'un ampère (H = 82,6 gauss) l'impulsion mesurée est 744 mm. soit 9 mm. par gauss :

$$K = \frac{9}{N_1 N_2 \times \pi \times 2,504}$$

3° *Valeur absolue du moment magnétique.* — Les bobines compensatrices étant en place et réglées de façon qu'un champ quelconque dans le solénoïde ne communique au galvanomètre aucune déviation, si l'on introduit la sphère magnétique B dans la cavité

de Mai
Supplément au Bulletin [redacted] 1926 de la Société Chimique de France

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES

Fusionnée avec

L'ASSOCIATION SCIENTIFIQUE DE FRANCE

(Fondée par Le Verrier, en 1864)

Reconnues d'utilité publique

Secrétariat : RUE SERPENTE, 28 — PARIS (VIe)
Téléphone : Fleurus 47-85

CONGRÈS DU CINQUANTENAIRE

Congrès de Lyon
1926
—
VIe SECTION

Lyon, le 1er Avril 1926.

Monsieur et cher Collègue,

Au cours de la session de Grenoble en 1925, *les membres de l'Association française pour l'Avancement des Sciences ont choisi Lyon comme siège de leur Congrès annuel, du* 26 *au* 31 *juillet* 1926.

La grande métropole du Sud-Est offre au touriste, comme à l'homme de science, des attractions de premier ordre.

Le Chimiste, en particulier, trouvera dans sa puissante Université, dans ses importantes Ecoles de Chimie et de Tannerie, dans ses industries chimiques, aussi variées que bien organisées, des sujets d'études nombreux et captivants.

Le Comité d'Organisation, d'autre part, entend donner au Congrès de cette année un éclat tout particulier, en l'honneur du Cinquantenaire de l'Association. Il importe

Paris. — Soc. Gén. d'Imp. et d'Éd., 17, rue Cassette.

que chaque Section y contribue, dans la mesure de ses moyens, par le nombre et l'importance des communications présentées.

Je me permets donc d'espérer que vous voudrez bien participer à nos travaux et nous réserver la primeur de vos dernières recherches.

Veuillez agréer, Monsieur et cher Collègue, l'expression de mes sentiments les plus distingués.

Le Président de la VI[e] Section (Chimie)

V. GRIGNARD.

Professeur de Chimie générale
à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle
Institut chimique, 67, rue Pasteur.

Prière d'adresser la correspondance soit à M. V. GRIGNARD, soit au Secrétariat de l'Association, rue Serpente, 28, Paris (VI[e]).

N. B. — Pour faciliter la préparation du Congrès, MM. les auteurs sont instamment priés d'adresser également au Secrétariat de l'Association, rue Serpente, 28, Paris (VI[e]), *avant le* 20 *juin*, dernier délai, le titre de chacune de leurs communications.

Le Règlement limite à 3 pages des *Comptes rendus* la place totale disponible pour chaque auteur ou groupe d'auteurs faisant une communication.

hémisphérique il en résulte précisément une variation du flux d'induction fournie par la relation (5).

Le galvanomètre accuse donc une impulsion :

$$\theta = K \cdot 2\pi \frac{N_1}{e} \operatorname{Log}_e \left(1 + N_2 \frac{e}{R'}\right) \cdot M$$

déviation qui, comme le flux d'induction même ne dépend que du *moment magnétique global* nullement des dimensions de la sphère. Avec nos données numériques cette relation devient :

$$M_{CGS} = 0{,}215 \cdot \theta \text{ mm.}$$

D'où la marche générale d'une mesure :

La compensation étant réglée à vide, on dispose la sphère magnétique de la façon la plus symétrique par rapport à la bobine annulaire. Quand le courant dans le solénoïde croît de i ampères, le galvanomètre accuse θ mm. Les variations de champ et de moment sont fournies par les relations :

$$\begin{cases} H_g = 82.6 \times i \text{ amp.} \\ M_{CGS} = 0{,}215 \cdot \theta \text{ mm.} \end{cases}$$

INTERPRÉTATION DES MESURES. — Il est fort difficile de passer des mesures faites sur les poudres aux propriétés magnétiques de la substance compacte, parce que nous sommes dans l'impossibilité de savoir dans quel champ réel est placé chaque grain.

Le mieux est donc de décrire les expériences dans les conditions exactes où on les a faites, en précisant toujours la *densité apparente* de la poudre (masse de poudre occupant l'unité de volume dans la sphère étudiée) car les résultats sont fonction de cette densité.

Comme les expérimentateurs utilisent tantôt des sphères, tantôt des cylindres, il est bon de rapporter les résultats au champ en milieu indéfini c'est-à-dire :

1° Pour les sphères de volume v à un champ :

$$H - \frac{4\pi}{3} \frac{M}{v}$$

2° Pour les cylindres allongés au champ même du solénoïde H. Comme variable d'aimantation, on choisira de préférence le moment magnétique par unité de masse qui ne varie pas trop avec la densité apparente. Le phénomène sera en général complètement décrit par le tableau des variations de ces trois quantités à moins que la variabilité de forme des grains n'introduise dans les résultats un nouvel arbitraire.

Une analyse plus complète de cette aimantation des poudres et de l'interprétation des mesures fera l'objet d'une publication ultérieure.

N° 71. — Sur l'oxyde magnétique de chrome; par M. Louis BLANC.

(1.3.1926.)

Dans une précédente étude (1) nous avons établi l'existence de deux formes distinctes de chromate basique de chrome de formule : Cr^5O^9 ou $CrO^3,2Cr^2O^3$. La première α se prépare : par hydrolyse du $CrO^3,1Cr^2O^3$ obtenu par oxydation du sesquioxyde précipité, ou en solution, à chaud, à partir de CrO^4K^2, par précipitation à l'aide d'un sel de chrome, ou encore par réduction de CrO^4K^2 à l'aide de $S^2O^3Na^2$-$SnCl^2$-C^2H^5OH-... ; la deuxième β dérive par long recuit de la première, elle peut être préparée à partir du vert Guignet soit par oxydation, soit par action de l'acide chromique, la première méthode ne donnant jamais de corps pur par suite de la décomposition partielle du $Cr^5O^9_\alpha$ pour donner $Cr^2O^3_\beta$.

Ces deux formes α et β se distinguent par leur processus de décomposition ; le $Cr^5O^9_\alpha$ se décompose lentement dès 350° donnant simultanément :

$$CrO^3,2Cr^2O^3_\alpha \rightarrow 2,5Cr^2O^3_\beta + 3/4O^2$$

$$CrO^3,2Cr^2O^3_\alpha \rightarrow CrO^3,2Cr^2O^3_\beta$$

Ces réactions se produisent brutalement à 440° avec grand dégagement de chaleur. Au contraire le $Cr^5O^9_\beta$, stable jusqu'à 500°, se décompose avec absorption de chaleur à cette température.

Ces produits n'étant que paramagnétiques, il nous a paru intéressant de rechercher comment se rattachait à ces deux formes l'oxyde ferro-magnétique découvert par Wöhler (2) et étudié par Geuther (3), Shukoff (4), K. Honda, Soné et Ishiwara (5).

Ces auteurs ont le plus généralement préparé ce corps par décomposition de l'acide chromique ou chloro-chromique.

Sur la figure 1 nous reproduisons les courbes obtenues par M. Honda et ses collaborateurs ; elles représentent : l'une (1), la perte en poids au cours de la destruction de CrO^3 ; les deux autres, les variations de la susceptibilité magnétique au cours de la calcination : de l'acide chromique (2) et du sesquioxyde précipité (3).

Sur les courbes (2) et (3) sont signalés, respectivement à 420° et 380°, des essais faits par les auteurs pour mesurer la susceptibilité de leur produit à la température ordinaire ; on remarque que ces courbes de refroidissement indiquent vers 150° une ascension brusque, le corps obtenu étant ferro-magnétique et son point de Curie voisin de 120° ; chauffé au-dessus de 420° ce corps perd rapidement son magnétisme et vers 600° on obtient le Cr^2O^3 pur.

(1) *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 386.
(2) *An. Ch. Ph. Lieb.*, 1859, t. **111**, p. 117.
(3) *An. Ch. Ph. Lieb.*, 1861, t. **118**, p. 62.
(4) *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 1396.
(5) *Sc. Rep. Tohoku*, 1914, t. **3**, p. 223; 1915, t. **4**, p. 97; 1915, t. **4**, p. 223.

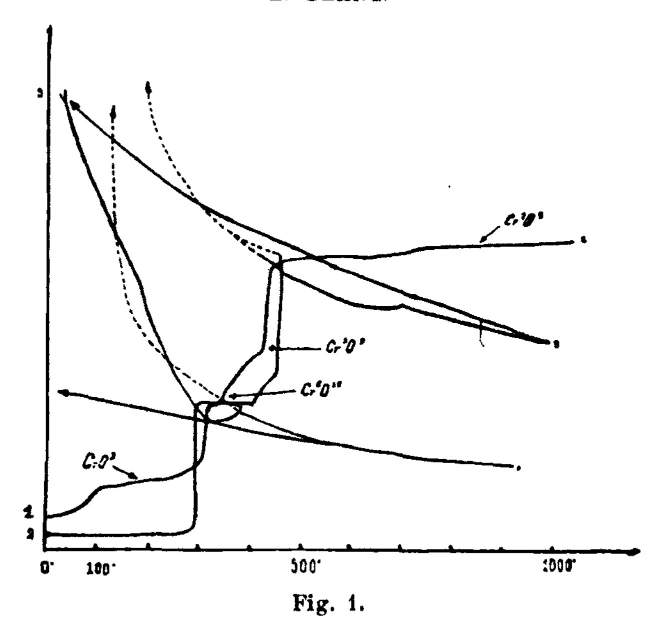


Fig. 1.

Soné et Ishiwara (1) ont entrepris concurremment des expériences analogues en préparant leurs produits par les méthodes décrites par Wöhler, puis Geuther ; les vapeurs de CrO^2Cl^2 sont décomposées sur les parois d'un tube de verre chauffé à 400° ; l'oxyde noir ainsi

Fig. 2.

(1) *Sc. Rep. Tohoku*, 1914, t. 3, p. 271.

obtenu est toujours plus ou moins mélangé de $Cr^2O^3_\beta$. Etudiés par la méthode magnétométrique, les différents échantillons ont montré une proportionnalité entre la quantité de Cr^5O^9 et I l'intensité d'aimantation dans un champ donné H; les plus purs ont donné une susceptibilité de 7×10^{-2} dans un champ d'environ 200 gauss.

Nous nous sommes d'abord appliqué à étudier la transformation lente $Cr^5O^9_\alpha \rightarrow Cr^5O^9_\beta$ en suivant en fonction du temps à température constante : la décomposition et les variations de la susceptibilité magnétique mesurée à la balance Curie-Chéneveau.

La figure II résume les résultats obtenus à 350°, la susceptibilité ayant cru dans des conditions telles que toutes mesures devenaient impossibles, a ensuite décru jusqu'à reprendre à peu près sa valeur primitive. Au cours de l'accroissement du magnétisme, on note une diminution de poids correspondant à une déshydratation et à une décomposition partielle; dans la deuxième partie de l'expérience le poids est resté constant, finalement il restait dans le tube un résidu mélangé de $Cr^5O^9_\beta$ et de $Cr^2O^3_\beta$.

Nous avons répété ces expériences sur l'acide chromique en faisant varier les températures de recuit, nous avons obtenu ainsi plusieurs isothermes ; nous en présentons deux sur la figure III correspondant aux températures de 380° et 410°.

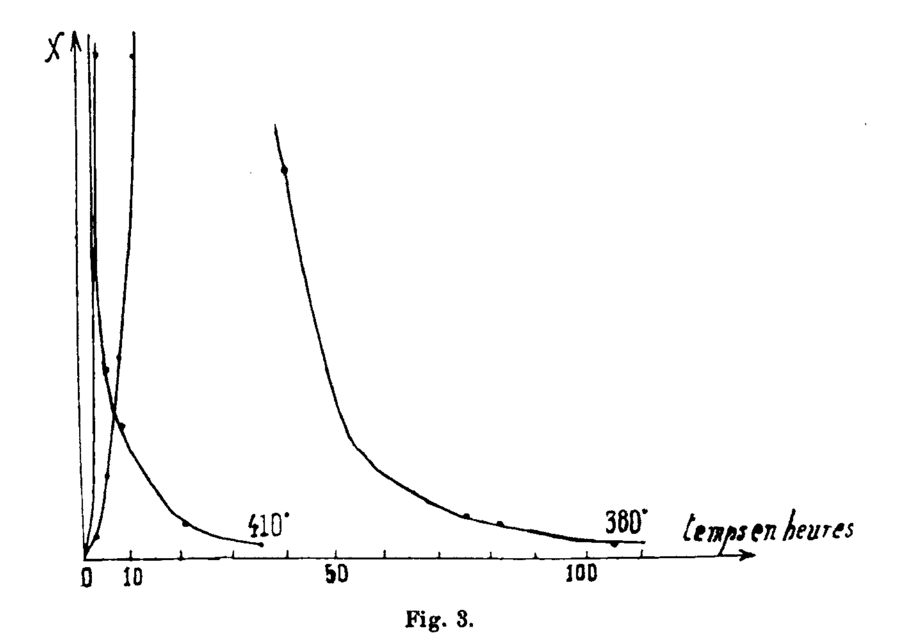


Fig. 3.

Etant donnée la facilité d'obtenir pur, et surtout exempt de fer, le CrO^3, nous avons utilisé ce produit dans la préparation des mélanges de $Cr^5O^9_\alpha$ et de $Cr^2O^3_\beta$ au maximum de leurs propriétés magnétiques ; les concentrations de ces mélanges dépendent essentiellement des températures de recuit (ainsi : à 360° le produit final contient

45 0/0 de Cr^5O^9 et 55 0/0 de Cr^2O^3, à 410°, il contient 5 0/0 de Cr^5O^9 et 95 0/0 de Cr^2O^3).

Le $Cr^5O^9_\mu$ ayant présenté comme le chromate β la propriété d'être difficilement attaquable par les solutions de potasse même chaudes, nous en avons profité pour éliminer de nos produits les chromates non transformés. Après ce lavage les analyses étaient faites en décomposant dans le vide les mélanges obtenus ; on déduisait du poids d'oxyde calciné et du volume d'oxygène recueilli, analysé et mesuré sur la cuve à mercure, à la pression de 760 mm. et à la température de 0°, le pourcentage en Cr^5O^9.

Les mesures magnétiques ont été faites par un procédé d'induction dont le détail est exposé dans un mémoire de M. R. Chevalier et publié dans cette revue.

L'ensemble des résultats est exposé dans le tableau I.

La somme des erreurs calculables dues aux analyses et aux mesures magnétiques s'élève à 7 0/0 ; or, on note entre les valeurs extrêmes de χ une différence de 27 0/0. En effet aux erreurs simplement dues à nos appareils de mesure viennent s'ajouter des erreurs d'ordre chimique dans nos analyses ; de plus, au cours de nos mesures magnétiques, il nous a été impossible de conserver à la densité apparente du Cr^5O^9 une valeur constante, nous voyons qu'elle varie de 0,5 à 0,14. D'autre part, nous avons dû supposer que nos grains magnétiques uniformément répartis dans la masse conservaient une forme constante, enfin nous devons remarquer que le produit préparé est instable à la température même de sa formation et que le lavage à la potasse ne détruit pas le chromate β.

Le point de Curie de différents mélanges étudiés est à 120°, à 10° près.

Dans le tableau nous avons indiqué à titre de comparaison des mesures faites sur un échantillon de magnétite préparée à partir de Fe^2O^3 par la méthode indiquée par M. G. Chaudron, c'est-à-dire en réduisant l'oxyde à 380° dans un mélange de H^2-H^2O en équilibre avec Fe^3O^4 ; nous voyons que la susceptibilité spécifique moyenne du Cr^5O^9 pur entre 0 et 200 gauss serait du même ordre de grandeur que celle de la magnétite artificielle.

Des mesures effectuées ci-dessus, il résulte plus particulièrement que les constantes magnétiques de nos produits à leurs valeurs maxima varient proportionnellement aux quantités d'oxygène que le mélange est susceptible de dégager ; les propriétés magnétiques sont donc dues à la présence d'un oxyde de formule $nCrO^3,mCr^2O^3$.

Etant donnée l'impossibilité où nous avons été d'isoler sous la forme d'une espèce chimique pure le corps magnétique, *nous retiendrons comme l'hypothèse la plus vraisemblable, l'existence d'un* $Cr^5O^9_\mu$ *forme intermédiaire qu'on rencontre dans la transformation lente :*

$$Cr^5O^9_\alpha \rightarrow Cr^5O^9_\mu \rightarrow Cr^5O^9_\beta$$

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie minérale du Collège de France ; je tiens à remercier ici tout particulièrement MM. G. Chaudron et R. Chevalier pour l'aide et les bons conseils qu'ils m'ont constamment prodigués.

Echantillons	ANALYSE			λ : déviation lue sur la règle	m : masse de mélange étudié	Moment magnétique global $M_1 = 0{,}215\lambda$	Moment magnét. spécif. du mélange $M_2 = \frac{M_1}{m}$	Moment magnétique spécif. de Cr^2O^3 $M_3 = \frac{M_2 \cdot 100}{Cr^2O^3\ \%}$	Intensité d'aimantation du mélange $I = \frac{M_1}{v}$	Champ. appliqué $H_1 = 82{,}67$	Champ. en milieu indéfini $H_2 = H_1 - \frac{4\pi I}{3}$	Susceptibilité moyenne spécif. $\chi \times 10^2 = \frac{M_3}{H_2}$ entre 0 et 200 gaus	Volume de la sphère $= v$	Densité apparente du Cr^2O^3 $\delta = M \times \frac{Cr^2O^3}{100} \times \frac{1}{v}$
	H^2O et gaz absorbés	$Cr^2O^3_3$ et Cr^2O^3 résidu de l'attaque par KOH	Cr^2O^3 non attaquable par KOH											
I.......	7,6	42	50,4	97,4	3,44	20,9	6,07	12,0	6,7	206	180	6,6	3,4	0,50
II......	11	49,9	39,1	59,0	2,92	12,7	4,35	11,1	3,7	»	190	5,8	»	0,33
III.....	1,3	81,5	17,2	51,9	4,40	11,1	2,52	14,7	3,2	»	193	7,6	»	0,22
IV......	1	89,1	9,9	27	4,55	5,80	1,27	12,9	1,7	»	199	6,5	»	0,14
									Moyenne pour χ			6,6		
Fe^3O^4..				213	4,14	45,8	11,0	11,0	14	206	148	7,4	3,14	1,03

N° 72. — Pouvoir rotatoire et P_H des complexes molybdomaliques. Quelques applications physico-chimiques de la polarimétrie (*Suite*) (1); par **E. DARMOIS.**

(10.2.1926).

b) *Acides donnant en solution des complexes avec MoO^3.*

Un certain nombre d'acides produisent. dans le pouvoir rotatoire du sel complexe d'Am, une action beaucoup plus énergique que celle qui correspond à leur coefficient d'affinité. Il est facile de montrer qu'il s'agit d'acides donnant des complexes, soit avec MoO^3, soit avec l'acide malique. Nous prendrons comme exemple des premiers l'*acide oxalique*. Sa première constante d'affinité ($3,8\ 10^{-2}$) le rangerait entre les acides cyanacétique et maléique. Son action sur le sel d'Am est plus énergique que celle de l'acide chlorhydrique; non seulement on obtient avec lui des rotations lévogyres, mais ces rotations passent par une valeur maximum et diminuent ensuite, ce qui prouve que l'acide oxalique décompose même les complexes gauches. L'action dépend un peu de la concentration, comme le montrent les nombres du tableau XXIII qui se rapportent aux concentrations 2 et 20 du sel; les x sont les 1/1000 de molécule d'acide pour 1 gr. de sel, les [α] les pouvoirs rotatoires

TABLEAU XXIII.

C = 2	x	0	0,202	0,404	0,606	0,808	1,212
	α_V^{4dm}	19,44	17,69	15,78	13,74	11,93	8,36
	$[\alpha]_V$	243,2	221,0	197,1	171,8	149,0	114,5
	ρ	2,27	»	»	»	2,28	»
	p_H	3,58	2,92	2,66	2,52	2,44	»
C = 2	x	1,616	2,02	2,424	2,828	3,232	3,636
	α_V^{4dm}	5,27	2,44	0,25	— 1,51	— 2,30	— 2,46
	$[\alpha]_V$	65,8	30,5	3,12	— 18,9	— 28,75	— 30,07
	ρ	2,29	2,35	»	1,95	»	2,17
	p_H	2,20	»	»	»	»	»

(1) Voir ce *Bulletin*, p. 621.

C = 2	x	4,04	6,06	8,08	12,12	16,16	
	α_V^{4dm}	— 2,27	— 1,46	— 1,08	— 0,93	— 0,86	
	$[\alpha]_V$	— 28,35	— 18,25	— 13,5	— 11,6	— 8,25	
	ρ	»	»	2,06	»	2,04	
C = 20	x		1,50	2,25	2,625	3,00	3,38
	$[\alpha]$		+ 62,8	— 10,10	— 28,5	— 34,5	— 32,6
	ρ		2,32	1,87	»	2,15	»

calculés comme plus haut, les ρ les rapports de dispersion $\frac{\alpha_I}{\alpha_J}$; nous avons joint aux valeurs de la rotation quelques valeurs du p_H des premières solutions.

Au moment de la rotation gauche maximum, la dispersion de la solution est 2,16 en moyenne; le corps actif présent en solution est donc un des complexes lévogyres; la rotation correspondante est beaucoup plus forte que la rotation limite obtenue avec HCl ($\alpha_V^{4dm} = -2°,46$ au lieu de $-0°84$); le complexe lévogyre n'est pas l'acide complexe, mais son sel acide d'Am, très stable : MoO^3, $2C^4H^5O^5Am$. Les additions ultérieures d'acide diminuent à la fois la rotation et la dispersion, ce qui concorde avec une décomposition du composé précédent, donnant du malate acide d'Am pour lequel $\rho = 1,48$. On peut vérifier que l'acide oxalique se combine à une partie de l'acide molybdique; on évapore la solution correspondant au maximum lévogyre pour C = 20, il se dépose un corps très bien cristallisé, qui n'a pas le pouvoir rotatoire. L'analyse (dosage de MoO^3, C, NH^3) lui assigne la formule MoO^3, C^2O^4HAm; c'est un oxalomolybdate d'Am. Le sirop résiduel est fortement lévogyre et contient tout l'acide malique. Les proportions du sel et de l'acide correspondent à peu près à la réaction suivante :

$$(3) \quad 4MoO^3, 2C^4H^4O^5Am^2 + 3C^2O^4H^2$$
$$= 2[MoO^3, C^2O^4HAm] + MoO^3, C^2O^4H^2 + MoO^3, 2C^4H^5O^5Am$$

Les valeurs du p_H pour les solutions ci-dessus (C = 2) ont été reportées sur la figure 5 (p. 633); on y voit que la marche des α_V en fonction du p_H n'est pas du tout la même pour l'acide oxalique et pour les autres acides, ce qui prouve encore qu'il s'agit d'une action tout à fait différente.

L'acide phosphorique donne lieu à des remarques du même genre, avec la différence qu'il ne décompose pas les complexes gauches. Le tableau XXIV se rapporte à C = 20 (mêmes notations que pour XXIII) :

TABLEAU XXIV.

x	0,41	0,82	1,23	1,64	2,05
α_J	+ 120	43,9	0	— 17,0	— 19,7
x	2,46	2,87	3,28	3,69	
α_J	— 21,2	— 22,2	— 22,2	— 22,2	

Les solutions finales déposent du phosphomolybdate d'Am.

Les acides-alcools organiques, les *polyphénols*, *acides-phénols* et *polyalcools* ont été étudiés dans un travail antérieur (2). On y trouvera ce qui concerne les acides tartrique, phénylglycolique, lactique, citrique, β-oxybutyrique. Tous ces corps produisent une action énergique si les 2 groupements OH sont attachés à 2 carbones voisins; même si le corps n'est pas un acide. Par exemple, alors que les 4 premiers acides donnent une action très importante, l'acide β-oxybutyrique ne produit que celle qui correspond à sa constante d'affinité; de même l'acide oxalique est le seul des diacides qui ait une action considérable. Cette action semble donc bien caractéristique de la proximité immédiate de 2 groupes OH. Nous avons déjà rapproché ailleurs (10) ces expériences de celles que Bœseken a effectuées avec l'acide borique; la mesure de la conductibilité du mélange acide borique-corps dihydroxylé permet de décider de l'emplacement relatif des 2 groupes OH. La méthode que nous indiquons ici est plus facile à employer; elle a l'air moins générale. Par exemple l'acide salicylique n'a qu'une action très faible sur notre sel complexe, ce qui n'est pas étonnant puisque les 2 groupes OH y sont attachés à 2 carbones en position β; on a cependant décrit des conbinaisons de cet acide avec MoO^3. Il est possible que ces combinaisons soient largement dissociées en solution. Il est à peu près certain également qu'on pourra trouver des complexes analogues à notre sel d'Am et plus faciles à décomposer, donc plus sensibles à l'action des corps en question.

Sels et éthers-sels des mêmes acides. — L'action des acides du groupe précédent résulte du partage de MoO^3 entre ces acides et l'acide malique. Toutes ces actions sont instantanées, comme l'étaient déjà la formation du complexe et sa décomposition par les acides et les bases. Il s'agit très probablement de réactions ioniques et on doit s'attendre à ce que les sels des mêmes acides produisent des variations analogues de pouvoir rotatoire. C'est ce qui se produit en effet. L'oxalate d'Am, les phosphates produisent une variation de $[\alpha]$ qui est de l'ordre de grandeur de celle produite par les acides. Les nombres du tableau XXV se rapportent à l'addition de phosphate disodique $PO^4HNa^2 . 12H^2O$ (x/1000 de phosphate, 1 gr. de sel dans 50 cc.).

(10) *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 629.

TABLEAU XXV.

x	0	0,25	0,50	1	2	3	4	5	7,5	10
$[\alpha]_J$.....	216	173	144	92	27,5	10	1,7	— 0,8	— 1,2	— 1,2

La limite atteinte diffère de celle obtenue pour PO^4H^3 à la même concentration du sel complexe.

L'action des éthers-sels de ces acides ressemble à celle que nous avons vue plus haut pour le sulfate diméthylique. Nous étudierons cette action avec quelques détails pour l'*oxalate diéthylique*; elle permet en effet l'étude de la saponification de cet éther par l'eau et les acides étendus, étude impossible à faire par les procédés ordinaires.

α) *Mutarotation des mélanges d'oxalate diéthylique et du sel complexe d'Am.* La marche de la mutarotation dépend de la température et de la concentration de l'éther-sel; les expériences ont été faites à 20° (± 0,2); la concentration du sel d'Am est toujours 2 (1 gr. dans 50 cm³); la concentration de l'éther-sel a été successivement 0gr,73 (1/200 mol.) et 1gr,46 (1/100 mol.) dans 50 cm³. L'oxalate, fraîchement redistillé, est pesé et dissous rapidement dans l'eau en même temps que le sel complexe; le temps est compté à partir du mélange. La rotation est mesurée sous 4 dm.; elle décroît, s'annule, passe par un maximum lévogyre, puis revient vers zéro. Les 2 tableaux XXVI et XXVII donnent la marche de la rotation avec le temps pour les 2 concentrations ci-dessus :

TABLEAU XXVI (0gr,73 éther dans 50 cc.)

T	0	1m	7m	11m	18m	31m
α_V^{4dm}	19,38 (extrap.)	19,36	19,34	19,31	19,26	19,18
T	41m	59m	1h 24m	1h 53m	2h 3m	3h 10m
α_V^{4dm}	19,13	19,00	18,76	18,48	18,34	17,40
T	5h 1m	6h 57m	8h 51m	12h 45m	17h 18m	24h 0
α_V^{4dm}	15,72	14,06	12,38	9,60	6,96	3,78
T	30h 45m	33h 9m	47h 28m	51h 11m	56h 30m	74h 18m
α_V^{4dm}	1,12	0,28	— 2,20	— 2,36	— 2,50	— 2,30

TABLEAU XXVII (1gr,46 éther dans 50 cc.)

T......	0	4m,1/2	9m	18m	33m	49m	1h 5m
$\alpha_V^{4\,dm}$ ...	19,34 (extrap.)	19,32	19,27	19,16	18,96	18,71	18,40
T......	1h 23m	1h 47m	2h 12m	2h 55m	3h 13m	3h 57m	4h 16m
$\alpha_V^{4\,dm}$ ...	17,98	17,30	16,62	15,60	14,56	13,44	12,90
T......	6h 9m	8h 45m	12h 36m	15h 00	17h 35m	18h 55m	20h 23m
$\alpha_V^{4\,dm}$ ...	9,18	4,95	0,90	— 0,88	— 1,90	— 2,25	— 2,43
T......	21h 20m	23h 13m	27h 6m	42h 15m			
$\alpha_V^{4\,dm}$ ...	— 2,46	— 2,39	— 2,01	— 1,41			

Les 2 courbes C_1 et C_2 (20°) de la figure 8 représentent la variation de α_V en fonction du temps. La rotation initiale est celle du sel pur, la rotation gauche maximum est exactement la même que celle qu'on obtient en ajoutant à 1 gr. de sel des quantités croissantes d'acide oxalique. La dispersion de la solution correspondante est encore ici 2,16. On est conduit à supposer que l'oxalate diéthylique est décomposé en donnant de l'acide oxalique et de l'alcool, l'acide produisant instantanément la réaction écrite plus haut; la vitesse de réaction mise en évidence par la mutarotation serait celle de l'hydrolyse :

$$(4) \qquad C^2O^4(C^2H^5)^2 + 2H^2O \rightarrow C^2O^4H^2 + 2C^2H^5(OH)$$

Si on admet cette explication, on peut déterminer la quantité d'acide oxalique libre présente à chaque instant dans la solution. Pour cela, nous avons calculé, à l'aide des mesures du tableau XXIII les abaissements $\Delta\alpha_V^{4\,dm}$ produits par une addition $x/1000$ $C^2O^4H^2$ et construit la courbe $\Delta\alpha = f(x)$. Nous avons formé de même les $\Delta\alpha$ pour les mesures des tableaux XXVI et XXVII et déduit les x correspondants de la courbe précédente (11). Le tableau XXVIII donne quelques-unes des valeurs ainsi obtenues ($x/1000$ $C^2O^4H^2$ dans 50 cm³).

(11) L'emploi des $\Delta\alpha$ est nécessaire à cause des petites variations dans la rotation initiale (dues aux erreurs de dosage du sel complexe). La courbe $\Delta\alpha = f(x)$ est, à un changement d'échelle près, la courbe qu'on peut construire avec les résultats du tableau XXIII.

Tableau XXVIII.

C^{on} 0,73 (C_1).	T....	11^m	31^m	59^m	$1^h 53^m$	$3^h 10^m$	$5^h 1^m$
	x....	0,008	0,023	0,044	0,104	0,238	0,404
C^{on} 0,73 (C_1).	T....	$6^h 57$	$8^h 51^m$	$12^h 45^m$	$24^h 00$	$33^h 9^m$	$47^h 8^m$
	x....	0,571	0,742	1,05	1,82	2,40	3,12
C^{on} 1,46 (C_2).	T....	9^m	33^m	$1^h 5^m$	$2^h 12^m$	$3^h 13^m$	$4^h 16^m$
	x....	0,008	0,044	0,109	0,310	0,515	0,680
C^{on} 1,46 (C_2).	T....	$6^h 9^m$	$12^h 36^m$	$15^h 00$	$18^h 55^m$	$21^h 20^m$	
	x....	1,09	2,27	2,66	3,12	3,50	

Avec les nombres ci-dessus, on peut construire 2 courbes qui représentent x en fonction de T. On y voit que la vitesse d'apparition de l'acide oxalique augmente d'abord assez nettement; elle reste approximativement constante assez longtemps; la suite des courbes montre qu'elle diminue ensuite lentement. Le début de la courbe fait penser à une autocatalyse de la réaction (4); nous retrouverons ce fait plus loin.

On peut faire sur ces 2 courbes le rapport des ordonnées correspondant à une même abscisse; ce rapport est donné, pour les 2 concentrations C_1 et C_2, dans le tableau XXIX ponr quelques valeurs de T.

Le rapport $\frac{x_1}{x_2}$ est assez voisin de 2; or le rapport $\frac{C_1}{C_2} = 2$; il en

Tableau XXIX.

T (heures).	1	2	3	4	5	10	15	20	21 1/2
x_1	0,044	0,120	0,215	0,315	0,41	0,83	1,22	1,56	1,65
x_2	0,092	0,27	0,46	0,64	0,84	1,85	2,66	3,30	3,50
x_1/x_2.....	2,09	2,24	2,14	2,03	2,05	2,22	2,18	2,11	2,11

résulte que le temps nécessaire pour décomposer une certaine fraction de l'éther est à peu près indépendant de la concentration; c'est ce qui doit arriver si la vitesse observée est celle de la

réaction (4); en présence d'un grand excès d'eau, la réaction progresse comme si elle était monomoléculaire.

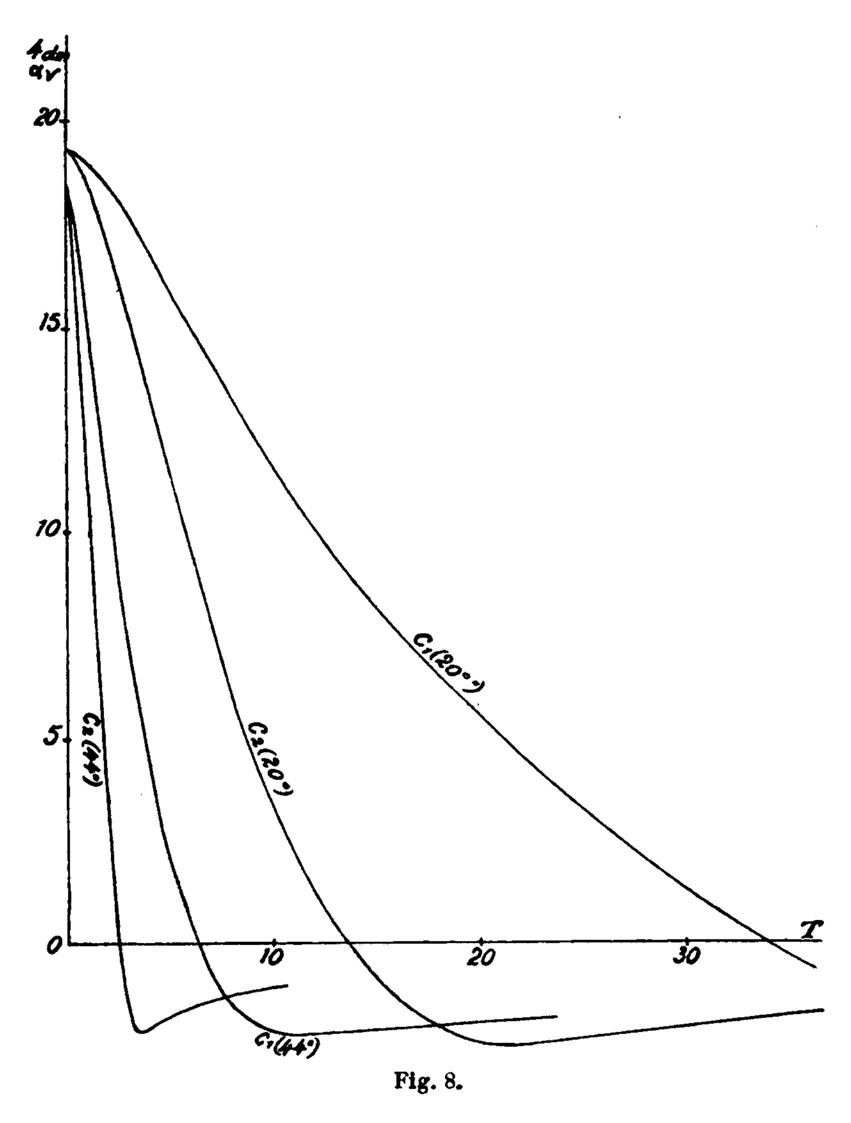


Fig. 8.

S'il s'agit réellement d'une saponification de l'éther par l'eau, la vitesse de la réaction doit dépendre de la température. Nous avons repris la mesure de la mutarotation pour les 2 concentrations C_1 et C_2 à 44° ($\pm$ 0,1). L'éther est pesé dans une fiole de 50 cm³ qu'on place dans le thermostat qui règle la température du tube polarimétrique. Au moment de faire la solution, on ajoute 1 gr. de sel et de l'eau distillée à 44° avec laquelle on complète le volume à 50 cm³; on verse la solution devenue homogène dans le tube polarimé-

trique. Le temps est compté à partir de l'instant du mélange. Les nombres du tableau XXX montrent la variation de α_V^{4dm} en fonction du temps.

TABLEAU XXX.

C_1 (44°).	T....	0	$7^m 3/4$	$11^m 1/2$	15^m	21^m	$29^m 1/4$
	α_V^{4dm}..	18,44 (extrap.)	18,20	17,98	17,87	17,52	17,00
C_1 (44°).	T....	$40^m 1/2$	55^m	68^m	$1^h 50^m$	$2^h 28^m$	$3^h 2^m$
	α_V^{4dm}..	16,28	15,53	14,40	11,53	9,08	7,24
C_1 (44°).	T....	$3^h 29^m$	$5^h 13^m$	$5^h 47^m$	$6^h 18^m$	$7^h 25^m$	$9^h 7^m$
	α_V^{4dm}.	5,77	1,49	0,72	— 0,08	— 1,17	— 2,01
C_1 (44°).	T....	$10^h 00$	$10^h 32^m$	$12^h 00$	$23^h 30^m$		
	α_V^{4dm}..	— 2,18	— 2,20	— 2,15	— 1,87		
C_2 (44°).	T............	0	7^m	$13^m 1/2$	$22^m 1/2$	$32^m 1/2$	
	α_V^{4dm}.........	18,50 (extrap.)	18,10	17,41	16,38	14,98	
C_2 (44°).	T............	$38^m 3/4$	$43^m 3/4$	$52^m 1/4$	$61^m 1/2$	$1^h 15^m 3/4$	
	α_V^{4dm}.........	14,07	13,41	12,20	10,93	9,13	
C_2 (44°).	T............	$1^h 28^m 3/4$	$1^h 46^m$	$2^h 24^m$	$3^h 7^m$	$3^h 25$	
	α_V^{4dm}.........	7,40	5,32	1,20	— 1,41	— 1,99	
C_2 (44°).	T............	$3^h 49^m$	$3^h 57^m$	$4^h 17^m$	$4^h 29^m$	$10^h 30^m$	
	α_V^{4dm}.........	— 2,16	— 2,12	— 1,99	— 1,89	— 1,03	

Les 2 courbes C_1 et C_2 (44°) de la figure 8 représentent α_V en fonction de T. Ces courbes partent d'un point situé un peu plus bas que l'origine des 2 courbes pour 20°. Le pouvoir rotatoire du

sei pur diminue en effet quand la température augmente (12). On voit que l'action de la température est considérable. A la concentration C_2, il faut 2 h. 42 à 44° pour annuler la rotation, alors qu'il fallait 13 h. 40 à 20°; le rapport de ces deux temps est 5,08. A la concentration C_1 les 2 nombres correspondants sont respectivement 6 h. 15 et 34 h. : rapport 5,43. Au début des 2 courbes, où l'on peut admettre qu'il y a proportionnalité entre la quantité d'acide oxalique apparue et la variation de rotation, on trouve que celle-ci, dans un temps donné, est à peu près 5,3 fois plus grande qu'à 20°. Si on admet pour la vitesse de réaction la loi logarithmique habituelle, on voit que la vitesse est presqu'exactement doublée pour une élévation de température de 10° ($\Delta t = 24°$; $2^{2,4} = 5,25$).

La dispersion de la solution au moment du maximum de rotation est 2,13-2,14, c'est-à-dire toujours celle qui correspond aux composés molybdodimaliques lévogyres. La rotation maximum lévogyre à 44° (— 2,16) est nettement inférieure à celle observée à 20°,5 — 2,46), ce qui tient à la variation considérable du pouvoir rotatoire des composés lévogyres sous l'influence de la température.

β) *Saponification de l'oxalate d'éthyle par l'eau.* — Dans les expériences précédentes, on utilisait la solution d'oxalate d'éthyle aussitôt faite; si on la conserve quelque temps avant de l'ajouter au sel complexe, on constate encore une mutarotation, mais la rotation au départ est plus faible; la solution d'éther-sel renferme de l'acide oxalique. Ce fait s'explique simplement en supposant qu'à 20°, l'oxalate d'éthyle est saponifié par l'eau avec une vitesse sensible. Nous avons recherché dans la littérature si l'étude de cette saponification avait été faite; l'édition en cours de Beilstein (Bibliographie arrêtée à 1910) ne donne aucun renseignement. Nous avons alors essayé d'étudier cette saponification à la façon habituelle; des prises sont faites de temps en temps dans la solution et on dose l'acide oxalique apparu à la soude; on constate que, même pour la première prise, on trouve une quantité d'acide presqu'égale à celle que contient l'éther-sel en dissolution. La saponification par les ions OH^- est probablement extrêmement rapide; la soude ajoutée en léger excès saponifie de suite l'oxalate (13). La méthode habituelle est donc en défaut pour étudier cette saponification. Nous allons voir que notre sel complexe d'Am peut remplacer avantageusement la soude pour le dosage de l'acide oxalique.

Notre étude a été faite sur une solution d'oxalate diéthylique dans l'eau distillée; cette solution contenait 2gr,92 d'éther (2/100 mol.) dans 100 cm³; elle était maintenue à 20° (± 0,1); on faisait de temps en temps une prise de 10 cm³ qu'on mélangeait rapidement à 8 cm³ d'une solution de sel d'Am à 50 gr./litre; on complétait à 20 cm³ et suivait la rotation sous 2 dm. Le mélange d'éther et de

(12) Voir plus haut pour les mesures de (α) du sel à des températures variables. Une mesure directe avec 1 gr. de sel, de l'eau à 44° dans 50 cm³ donne $\alpha_V^{4\,dm} = 18,47$.

(13) La même observation a déjà été faite par F. Bürki, *Helv. chim. Acta*, 1918, t. 1, p. 231.

sel complexe était fait ainsi dans les proportions de 2/1000 d'éther pour $0^{gr},4$ de sel, ou 5/1000 d'éther pour 1 gr. de sel; il correspondait à la concentration appelée plus haut C_1 (en éther-sel). La rotation observée varie avec le temps et d'une façon plus ou moins rapide. Dans le tableau XXXI, θ indique le temps écoulé depuis la dissolution de l'éther-sel dans l'eau jusqu'au moment de la prise, T le temps écoulé depuis le mélange jusqu'au moment de la mesure. On n'a pas reproduit la série correspondant à $\theta = 9$ min., qui coïncide pratiquement avec la série C_1 du tableau XXVI. Pour chaque série, on a extrapolé graphiquement la valeur de α_V pour $T = 0$.

TABLEAU XXXI.

Mél. 1 $\theta = 55$ min.	(T min.)	0	2	7	12	19
	α_V^{2dm}....	9,625 (extrap.)	9,62	9,60	9,585	9,545
Mél. 1 $\theta = 55$ min.	(T min.)	27	36 1/2	47	60	
	α_V^{2dm}....	9,505	9,48	9,43	9,365	
Mél. 2 $\theta = 1^h 58^m$..	(T min.)	0	2	14 1/2	21 1/2	31 1/2
	α_V^{2dm}....	9,60	9,60	9,53	9,44	9,375
Mél. 2 $\theta = 1^h 58^m$..	(T min.)	42	52			
	α_V^{2dm}....	9,32	9,26			
Mél. 3 $\theta = 2^h 53^m$..	(T min.)	0	3	10	17	27
	α_V^{2dm}....	9,50	9,48	9,41	9,35	9,23
Mél. 3 $\theta = 2^h 53^m$..	(T min.)	36				
	α_V^{2dm}....	9,14				
Mél. 4 $\theta = 5^h 46^m$..	(T min.)	0	2	4	6 3/4	9
	α_V^{2dm}....	9,07	9,04	9,01	8,98	8,94
Mél. 4 $\theta = 5^h 46^m$..	(T min.)	13 1/4	22	36 3/4	61	102 3/4
	α_V^{2dm}....	8,86	8,74	8,52	8,23	7,85

TABLEAU XXXI *(suite)*.

Mél. 4 $\theta = 5^h 46^m$..	(T min.)	144	203	275		
	α_V^{2dm}....	7,54	7,10	6,62		
Mél. 5 $\theta = 8^h 34^m$..	(T min.)	0	2	7	11	18
	α_V^{2dm}....	8,77	8,64	8,28	8,03	7,70
Mél. 5 $\theta = 8^h 34^m$..	(T min.)	24				
	α_V^{2dm}....	7,51				
Mél. 6 $\theta = 14^h 51^m$.	T (min.)	0	2 1/2	5 3/4	7	11 3/4
	α_V^{2dm}....	8,05	7,65	7,17	7,03	6,60
Mél. 6 $\theta = 14^h 51^m$.	T (min.)	15	24	42	59	89 1/2
	α_V^{2dm}....	6,45	6,05	5,67	5,49	5,21
Mél. 6 $\theta = 14^h 51^m$.	T (min.)	123	163	203	329	
	α_V^{2dm}....	4,98	4,73	4,49	3,80	
Mél. 7 $\theta = 20^h 38^m$.	T (min.)	0	2	3 1/2	7 1/4	9 1/2
	α_V^{2dm}....	7,45	6,59	6,01	5,16	4,86
Mél. 7 $\theta = 20^h 38^m$.	T (min.)	17	38 3/4	52	70	87 1/2
	α_V^{2dm}....	4,26	3,64	3,47	3,34	3,23
Mél. 7 $\theta = 20^h 38^m$.	T (min.)	122	175			
	α_V^{2dm}....	3,06	2,83			
Mél. 8 $\theta = 25^h 42^m$.	(T min.)	0	2	3 1/2	6 3/4	9
	α_V^{2dm}....	7,00	5,34	4,54	3,71	3,34

TABLEAU XXXI *(suite)*.

Mél. 8 θ = 25h 42m.	(T min.)	17 3/4	25 1/2	33 1/2	48 3/4	67
	$\alpha_V^{2\,dm}$....	2,65	2,32	2,12	1,91	1,80
Mél. 8 θ = 25h 42m.	(T min.)	129	198			
	$\alpha_V^{2\,dm}$....	1,47	1,23			

L'inspection de ces nombres montre plusieurs choses : 1° la rotation initiale ***décroît*** avec θ, ce qui correspond à l'apparition en solution d'une quantité croissante d'acide oxalique ; celui-ci déprime instantanément la rotation : 2° la vitesse initiale $\frac{d\alpha}{dT}$ *augmente* avec θ ; par exemple, pour le mélange 7 (θ = 20 h. 38), $\Delta\alpha = 0°,86$ pour $\Delta T = 2$ minutes, alors que le mélange 4 (θ = 5 h. 46) ne donne pour le même temps que $\Delta\alpha = 0°,03$. La vitesse de décroissance de α est au début très supérieure à celle que l'on observe aux environs de la même rotation pour le mélange θ = 0 (tableau XXVI) ; il semble qu'il apparaisse en solution, à côté de l'acide oxalique, un produit dont l'action sur le sel complexe d'Am est très rapide. On doit penser de suite à l'éther monoéthylique ; la saponification de l'oxalate diéthylique par l'eau se ferait en deux temps avec production intermédiaire d'éther acide, suivant les 2 réactions :

$$(5) \qquad C^2O^4(C^2H^5)^2 + H^2O = C^2O^4H(C^2H^5) + C^2H^5(OH)$$

$$(6) \qquad C^2O^4HC^2H^5 + H^2O = C^2O^4H^2 + C^2H^5(OH)$$

la deuxième réaction étant moins rapide que la première, de sorte que la solution aqueuse renfermerait à chaque instant l'acide oxalique, l'éther acide et l'éther neutre. Nous allons indiquer comment les mesures précédentes permettent de doser à la fois les 3 substances au temps θ :

1° Le dosage de l'acide oxalique résulte de la connaissance de la rotation au temps T = 0 ; on utilise, comme nous l'avons déjà fait plus haut la courbe $\Delta\alpha = f(x)$ obtenue par les mesures sur l'acide oxalique ;

2° Pour le dosage de l'éther acide, nous avons utilisé la remarque suivante. Au début de l'observation de chaque mélange, la rotation du plan de polarisation est très rapide, puis on atteint une vitesse plus faible. Si on construit la courbe $\alpha_V^{2\,dm} = f(T)$ pour chaque mélange, on obtient les courbes de gauche de la figure 9, nous avons représenté seulement celles relatives aux mélanges 4, 5, 6, 7, 8. La courbe de droite marquée O est relative au mélange initial

(θ = qq. minutes); elle représente l'action immédiate de l'éther diéthylique (expérience C_1 du paragraphe α). Si on calque une des courbes de gauche, 6 par exemple et si on la fait glisser parallèlement à l'axe des temps, on constate qu'on peut arriver à superposer la portion finale de la courbe à la courbe O. Ce résultat s'interprète facilement ainsi : pendant quelque temps, l'éther monoéthylique réagit sur le sel d'Am en donnant de l'acide oxalique; il disparaît pratiquement au bout d'un certain temps et on retrouve l'action de l'éther neutre. L'ordonnée initiale de 6 vient par exemple en *ac*,

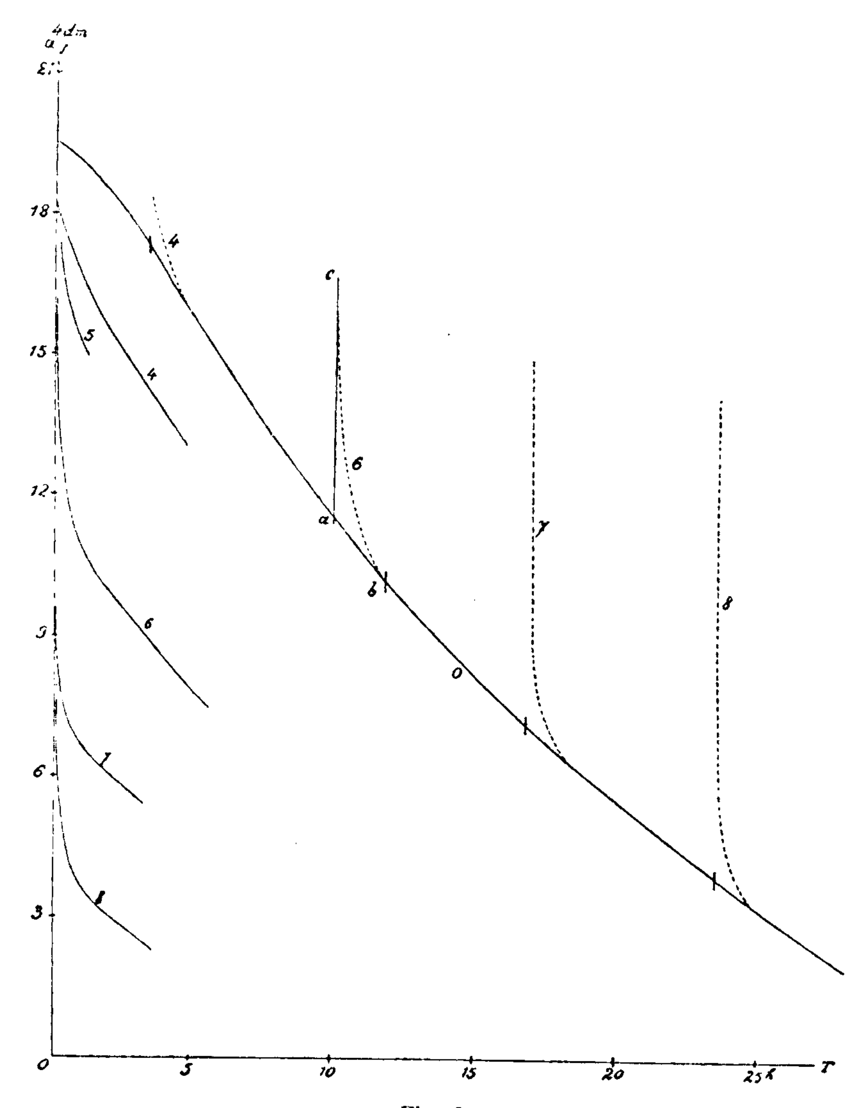


Fig. 9.

la superposition a lieu à partir de *b*. Pendant tout le temps qui s'écoule entre *a* et *b*, les deux éthers se décomposent à la fois ; on peut admettre que la décomposition de l'éther di- se fait avec la même vitesse que s'il était seul (14), de sorte que la longueur *ac* représente le $\Delta\alpha$ produit par une quantité d'acide oxalique équivalente à la quantité d'éther acide initialement présente, d'où le dosage de l'éther acide. L'éther neutre résiduel s'obtient par différence. Nous avons fait ces dosages pour les 4 mélanges 4, 6, 7 et 8. Les courbes pointillées de la figure 9 indiquent l'endroit du raccord avec la courbe O. Le tableau XXXII donne, pour les 4 mélanges étudiés, les valeurs des rotations correspondant aux points *c* et *a* et les quantités x, y, z qui s'en déduisent : x, quantité de $C^2O^4H^2$ (en 1/1000 de mol.); y, quantité de $C^2O^4H(C^2H^5)$; z de $C^2O^4(C^2H^5)^2$. Dans 50 cm³, $x + y + z = 5/1000$.

Tableau XXXII.

Mélange	θ	α_c	α_a	x	y	z
4........	5h46m	18,14	17,34	0,167	0,085	4,748
6........	14h51m	16,10	11,40	0,380	0,492	4,128
7........	20h38m	14,90	7,20	0,498	0,857	3,645
8........	25h42m	14,00	4,00	0,595	1,205	3,200

Les courbes de la figure 10 représentent x, y et z en fonction de θ : on voit l'augmentation rapide de la proportion d'éther acide dans le mélange. Il est difficile d'aller plus loin, à cause de la vitesse croissante de la réaction entre l'éther acide et le sel d'Am, qui rend l'extrapolation initiale de moins en moins précise. L'éther acide ne doit pas subsister dans l'action directe de l'éther neutre sur le sel d'Am ; on doit vérifier que, dans cette dernière réaction, la disparition de l'éther neutre est plus rapide que dans l'eau. Du tableau XXVIII (c_1), on déduit les quantités $5 - x = z_1$ de l'éther restant au bout du temps T ; la courbe correspondante est tracée aussi fig. 10 ; elle est bien au-dessous de la courbe z, au moins au début.

Une vérification des résultats précédents s'imposait. Nous avons essayé de préparer l'oxalate acide d'éthyle. Un mélange de 50 gr. d'acide oxalique desséché à 130° et de 50 gr. d'alcool absolu a été chauffé lentement jusqu'à 140°, puis distillé dans le vide et deux fois rectifié. Il passe d'abord de l'éther neutre (vers 85° sous 15 mm.), puis de l'éther acide (vers 115° sous 15 mm.). La deuxième fraction a été utilisée *aussitôt rectifiée* pour effectuer une solution dans

(14) Cela revient à négliger la variation d'acidité du milieu dans l'intervalle *ab* (voir plus loin).

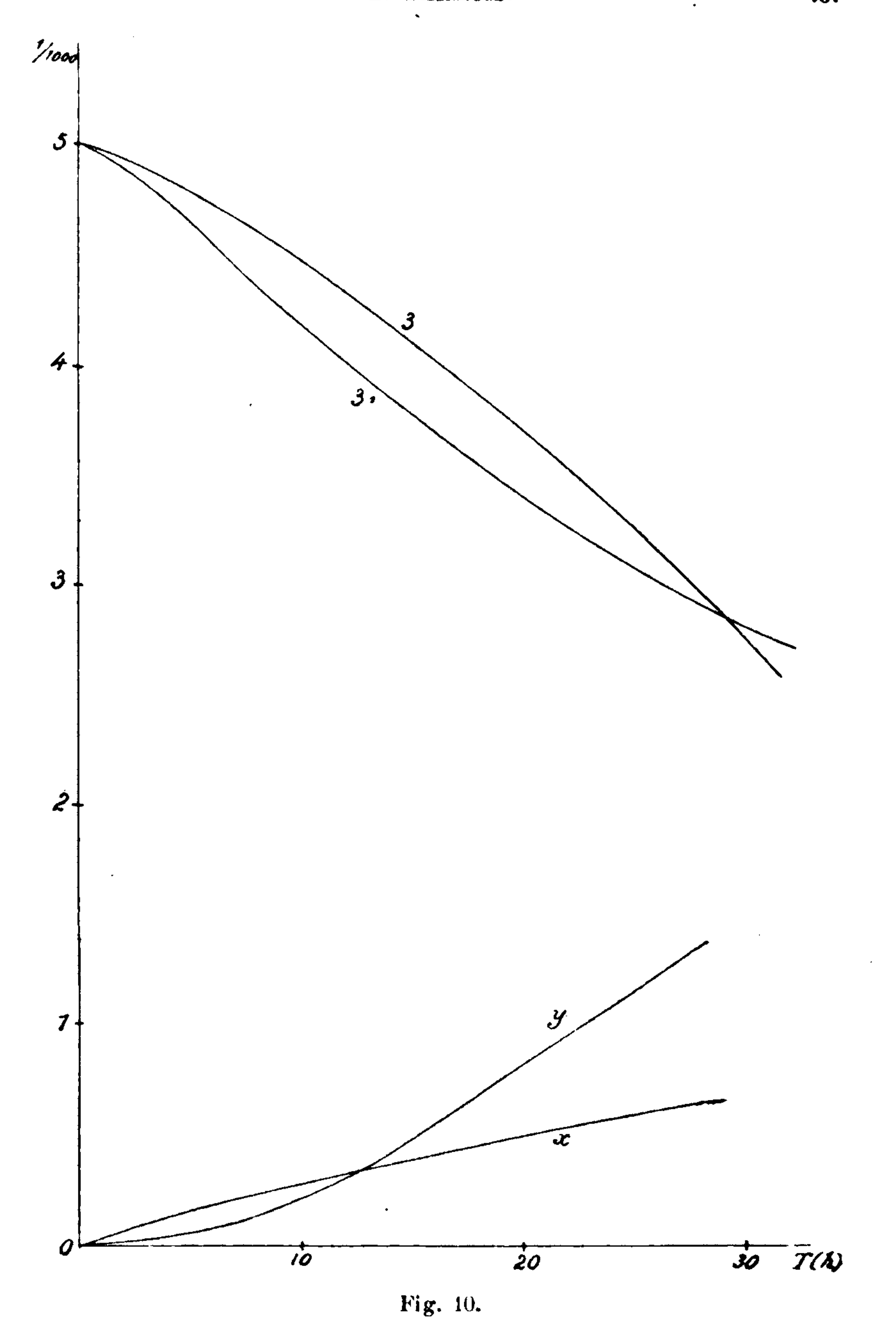


Fig. 10.

l'eau : 2gr,50 du produit (environ 20/1000) sont dissous dans 100 cm³; la solution est analogue à celle utilisée pour l'éther diéthylique. On a d'abord essayé de faire des prises de 10 cm³ mélangées comme

plus haut à 0gr,4 de sel d'Am dans 20 cm³; la mutarotation observée est extrêmement rapide, comme l'indiquent les nombres du tableau XXXIII (θ = 4 minutes).

TABLEAU XXXIII.

T	2m	3m36s	5m12s	7m52s	12m20s	140m
α_V^{2dm}	— 0,32	— 0,83	— 1,02	— 1,06	— 1,01	— 0,85

Pour observer le début de la réaction, nous avons dû réduire la prise d'essai à 2 cm³. Le tableau XXXIV donne les mesures pour 2 valeurs très différentes de θ.

La première série de mesures montre que l'éther contient dès le début de l'acide oxalique; le Δα indique 0,34/1000 $C^2O^4H^2$ dans 5 cm³ de solution, soit 6,8/1000 dans les 100 cm³. D'autre part un dosage de l'acide oxalique total à la soude donne 21,25/1000 dans 100 cm³. De ces 2 nombres, on déduit grâce à un calcul simple les quantités des 2 éthers mono et diéthylique mélangés; on trouve respectivement 7,45 et 7,0/1000. On voit que l'éther acide est largement dissocié dès le début en acide oxalique et éther neutre. En gros il contient 1/3 de chaque substance (15). C'est le même produit qui nous a servi à essayer des mélanges avec le sel complexe d'Am;

TABLEAU XXXIV (*t* = 20°).

θ = 2m 1/2.	T	0	1m37s	2m44s	4m40s	9m
	α_V^{2dm} ...	8,20 (extrap.)	7,73	7,45	7,04	6,39
θ = 2m 1/2.	T	19m	21m25s	63m	137m	
	α_V^{2dm} ...	5,76	5,64	5,02	4,84	
θ = 15h....	T	0	2m5s	4m3s	5m34s	8m15s
	α_V^{2dm} ...	7,50 (extrap.)	7,10	6,80	6,59	6,31
θ = 15h....	T	15m23s	29m40s	85m	330m	
	α_V^{2dm} ...	5,84	5,40	4,93	4,88	

(15) L'éther conservé quelques jours dans un flacon bien bouché laisse déposer de l'acide oxalique.

nous avons mesuré la mutarotation de deux de ces mélanges; le premier serait comparable, si l'éther était pur au mélange de concentration c_1 du tableau XXVIII. Le tableau XXXV donne les mesures correspondantes.

TABLEAU XXXV.

a) 0gr,3 éther et 0gr,5 sel d'Am dans 25 cc.

T	1m25s	2m19s	3m19s	5m20s	7m50s
α_V^{2dm}	— 0,23	— 0,80	— 0,96	— 1,02	— 0,98

b) 0gr,15 éther et 0gr,5 sel d'Am dans 25 cc.

T	1m42s	2m27s	3m24s	4m26s	5m25s	7m28s
α_V^{2dm}	3,93	3,30	2,69	2,24	1,88	1,40
T	10m31s	13m58s	18m41s	25m	33m	
α_V^{2dm}	0,92	0,60	0,32	0,11	— 0,08	

La concentration réelle de l'éther acide dans l'expérience (*a*) n'est que le 1/3 de la concentration c_1 utilisée plus haut pour l'éther neutre; malgré cela, il faut seulement ici *1 minute* pour annuler la rotation du sel, alors qu'avec l'éther neutre, il fallait *34 heures* (16). On vérifie bien ainsi l'hypothèse faite plus haut. A cause des difficultés de conservation du monoéther, nous n'en avons pas ponssé plus loin l'étude.

γ) *Saponification de l'oxalate diéthylique par les acides étendus.* — Il est impossible, pour la même raison que plus haut, d'étudier la saponification de l'éther diéthylique en présence d'un acide étendu. Le procédé que nous indiquons permet cette étude sans difficultés. Comme nous ne nous proposions pas un travail complet sur l'oxalate diéthylique, nous avons seulement employé HCl. On a dissous 2gr,92 d'éther (20/1000) et 5/1000 de HCl dans 100 cm³. Si on essaie de faire comme plus haut des prises de 10 cm³ qu'on mélange à 0gr,4 de sel, on tombe sur une difficulté; HCl présent dans la prise produit un abaissement instantané de α et la courbe de mutarotation n'est plus comparable à celle obtenue dans l'eau pour le même temps θ. On résout facilement cette difficulté en ajoutant

(16) En réalité, comme l'éther initial renferme l'acide et l'éther neutre, il faudrait le comparer, non au diéther pur, mais à cet éther saponifié partiellement par l'eau de façon à renfermer 1/3 de monoéther environ; l'étude ci-dessus n'a pas été poussée jusqu'à ce point.

d'avance au sel complexe la quantité de NaOH juste nécessaire pour neutraliser HCl (ici 0,5/1000). Nous donnerons seulement dans le tableau XXXVI la variation de α_V pour 2 prises (température 20°).

TABLEAU XXXVI.

$\theta = 1^h 1/4$..	T	0	1m45s	4m27s	8m8s	16m30s
	α_V^{2dm}...	9,34 (extrap.)	9,32	9,29	9,26	9,16
$\theta = 4^h 10^m$..	T	0	1m42s	3m22s	4m40s	7m36s
	α_V^{2dm}..	8,73 (extrap.)	8,57	8,40	8,29	8,05
$\theta = 4^h 10^m$..	T	10m47s	16m57s	23m33s	33m41s	
	α_V^{2dm}...	7,86	7,57	7,33	7,09	

Les 2 courbes correspondantes ont tout à fait même forme et même pente que celles obtenues dans l'eau; mais la réaction est plus rapide en présence de HCl; par exemple la deuxième série donne une courbe qui est un peu au-dessous de celle relative au mélange n° 5 de l'eau (θ = 8 h. 34) HCl accélère donc la saponification; celle-ci passe toujours par le terme intermédiaire. Dans le cas présent, HCl est 5/100 N; la vitesse est à peu près multipliée par 2.

Cette action de HCl explique l'allure autocatalytique prise par la saponification dans l'eau, celle-ci donne en effet de l'acide oxalique, acide assez fort qui augmente la concentration de la solution en ions H^+. On peut vérifier que cette concentration augmente au fur à mesure que progresse la réaction de l'éther neutre sur le sel d'Am, en mesurant le p_H de la solution; p_H diminue en même temps que α_V. On ne peut espérer faire de mesures précises, l'établissement de la force électromotrice finale demandant un certain temps pendant lequel la réaction continue. On trouve toutefois bien des p_H de l'ordre de grandeur de ceux que donnaient les mélanges d'acide oxalique et de sel complexe. En résumé, la vitesse de la réaction de l'éther neutre sur le sel complexe dépend du p_H initial de la solution; de même la vitesse de saponification de l'éther neutre dans l'eau acidulée dépend également de ce p_H. Si l'éther est dissous dans l'eau distillée, le p_H diminue grâce à l'apparition d'acide oxalique; s'il est dissous dans HCl étendu, le p_H est dès le début assez faible (1,30 environ pour HCl 5/100 n). A cause du fait que la vitesse de réaction dépend de l'acidité, on ne peut s'attendre à trouver de lois simples: 1° Pour la saponification dans l'eau;

2° pour l'action de l'éther neutre sur le sel complexe. Eu particulier, ni l'une ni l'autre des courbes z et z_1 de la figure 10 n'obéissent à la formule exponentielle qu'on devrait trouver pour une réaction monomoléculaire. Dans la formule classique $\frac{dz}{dt} = -k_1 z$, on doit considérer que k_1 dépend de z.

Conclusions

Le présent mémoire décrit quelques-unes des propriétés des dimolybdomalates; ces complexes dérivent d'un acide $4MoO^3$, $2C^4H^6O^5$ dont l'anion tétravalent $[4MoO^3, 2C^4H^4O^5]^{----}$ possède un pouvoir rotatoire déterminé, quel que soit le cation qui lui est associé. Les sels correspondants qui forment une série de corps bien définis possèdent un p_H de stabilité maximum de part et d'autre duquel ils se décomposent. On a étudié la décomposition de ces sels par les acides. Ceux-ci se rangent à ce point de vue en 2 catégories :

a) *Acides sans action sur MoO^3.* — La décomposition des complexes, mise en évidence par la variation du pouvoir rotatoire, est fonction de la force de l'acide; l'une peut servir à mesurer l'autre; la proportion d'anion actif semble dépendre exclusivement pour ces acides du p_H de la solution.

On indique en même temps quelques applications accessoires de cet effet : recherche d'un acide fort dans un acide faible; usage du sel complexe comme indicateur de neutralisation.

b) *Acides et composés hydroxylés agissant sur MoO^3.* — Leur action est plus profonde que celle des acides du groupe précédent; elle peut servir à vérifier la constitution de certains corps; d'une façon générale, l'action n'a lieu qu'avec les corps qui renferment 2OH voisins. Les éthers-sels des acides de ce groupe réagissent sur les complexes avec une vitesse mesurable; la réaction a été utilisée pour suivre la saponification de l'oxalate d'éthyle par l'eau et les acides étendus, étude impossible par la méthode ordinaire.

On étudiera dans une publication postérieure l'effet des sels neutres sur le pouvoir rotatoire de ces complexes et leur décomposition par les bases.

N° 73. — Contribution à l'étude des bromo-butènes isomères; par Marcel LÉPINGLE.

(23.3.1926.)

La stéréo-isomérie éthylénique des bromo-1-butènes-1 et des bromo-2-butènes-2.

L'étude des bromo-butènes se rattache à un ensemble de recherches sur les composés éthyléniques halogénés poursuivies depuis plusieurs années dans les laboratoires de l'Université de Bruxelles.

La théorie prévoit l'existence de neuf composés éthyléniques

monobromés en C4 à chaîne normale ; six de ceux-ci formant des couples de stéréo-isomères :

$CH^3-CH^2-CH=CHBr$ (1-bromobutène-1)
$CH^3-CH=CBr-CH^3$ (2-bromobutène-2)
$CH^3-CH=CH-CH^2Br$ (1-bromobutène-2)

les trois derniers étant des individus uniques :

$CH^3-CH^2-BrC=CH^2$ (2-bromo-butène1)
$CH^2=CH-CHBr-CH^3$ (3-bromo-butène1) (1)
$CH^2=CH-CH^2-CH^2Br$ (4-bromo-butène1)

Notre étude a porté sur les 2-bromo-butènes-2 et sur les 1- et 2-bromo-butènes-1 ; l'essai de préparation et de séparation du couple des bromures de crotyle et du bromure de vinylméthylcarbinol ayant abouti ainsi que nous l'exposons ailleurs à un résultat inattendu. L'étude du dernier de ces isomères, le bromure de l'alcool vinyléthylique, a déjà été faite par Pariselle (2).

La technique de la préparation et de la séparation des éthyléniques halogénés est actuellement parfaitement au point (3) ; le peu de stabilité de ces dérivés et spécialement des composés bromés demande, pour leur séparation, l'emploi d'un artifice : la propriété que possèdent les alcools de former des mélanges azéotropiques (dans la mesure prévue par la théorie) avec les composés de ce type permet une séparation plus facile ; de plus, les alcools agissant ici comme stabilisants, vraisemblablement comme anti-oxygènes (4), entravent toute stéréo-isomérisation et toute oxydation spontanée des éthyléniques halogénés si fragiles.

I. — *Les dibromobutanes 1.2 et 2.3.*

Pour obtenir les composés que nous étudions dans cette note, nous sommes partis, comme matière première, de l'alcool butylique normal du commerce ; ce produit non rectifié contient de faibles quantités des alcools propylique et isobutylique.

La déshydratation du butanol-1 conduit au mélange des butènes isomères :

$CH^3-CH^2-CH=CH^2$ et $CH^3-CH=CH-CH^3$ (5)

Il faut, pour obtenir une séparation efficace de ces carbures oléfiniques, trop difficiles à manier à l'état pur, recourir à la transformation en leurs dérivés d'addition dibromés et à la rectification systématique de ceux-ci.

(1) Sans tenir compte de l'isomérie optique offerte par ce bromure.
(2) PARISELLE. *Ann. chim. Phys.* (8), t. 24, p. 315.
(3) CHAVANNE. *Revue génér. Sc.*, 1924, p. 299 et 333.
(4) CHAVANNE. *Congrès de Chimie Solvay*, 1924.
(5) Deux stéréoisomères.

L'alcool est transformé en butènes par passage de sa vapeur sur un catalyseur de déshydratation chauffé au four électrique, le carbure brut, débarrassé de l'eau par condensation, est dirigé dans du brome refroidi et se transforme à son contact en un mélange de dibromobutanes. — Le produit brut est agité avec une solution de sulfite, puis avec une solution de carbonate de soude. enfin, on lave à l'eau. On sèche sur CO^3Na^2 anhydre, puis le liquide sec est soumis à une distillation grossière, sous pression réduite.

Après essai de plusieurs catalyseurs, notre choix s'est arrêté sur l'alumine et le sulfate d'aluminium; ces deux substances, et tout particulièrement la première, manifestent une activité remarquable. Nous avons préparé par cette méthode une dizaine de kilos de produit, quantité nécessaire pour mener à bonne fin ce genre de travaux.

Au cours de cette préparation nous avons pu étudier l'influence, dans ce cas particulier, des catalyseurs neutre Al^2O^3 et acide $(SO^4)^3Al^2$ sur la migration possible de la double soudure lors de la déshydratation des alcools primaires (1).

La séparation des dibromobutanes se complique du fait que nous nous trouvons en présence de trois individus :

CH^3-CH^2-CHBr-CH^2Br

CH^3-CHBr-CHBr-CH^3 (racémique et inactif indédoublable)

de points d'ébullition très voisins (166°, 161°, 158°, d'après les données de la dernière édition du Belstein) situés dans une zone de température où les moyens ordinaires de fractionnement sont peu efficaces et de leur facile altération par la chaleur et l'humidité.

Un essai de fractionnement sous pression normale, dans un appareil entièrement en verre, ne nous a pas permis de pousser bien avant la séparation, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre. l'altération des produits est continue et l'efficacité est à peu près nulle.

Des essais de séparation par congélation fractionnée dans la neige carbonique, peu praticables sur de grandes quantités de substances ainsi que des tentatives de précipitation fractionnée par une solution aqueuse d'alcool méthylique se sont montrées inefficaces.

Nous avons alors eu recours à la distillation sous pression réduite avec une colonne à spires de verre du type Crismer, l'appareil étant relié à un volant d'une quinzaine de litres destiné à amortir dans la mesure du possible les brusques variations de pression dues au fonctionnement irrégulier des trompes à eau; on utilise pour le fractionnement l'appareil de Lothar Meyer modifié, actionné par deux trompes à eau indépendantes.

Le distillat est recueilli dans un ballon maintenu dans de la glace fondante, un tube de Moissan plongé dans un mélange glace-sel arrête les vapeurs les plus volatiles échappées à la condensation.

(1) GILLET. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 29, p. 190.

Nous avons utilisé pour suivre ce fractionnement les mesures de Kahlbaum (1) qui, pour des composés voisins (dibromopropane et dibromtriméthylène) adopte pour des pressions de 15 à 30 m/m une variation de 1 degré par m/m de pression.

Si nous considérons le fractionnement des dibromobutanes en confrontant les résultats que nous donnent les deux catalyseurs, neutre et acide, nous trouvons :

Après 12 tours de distillation sous 15 mm. Catalyseur Al^2O^3.			Après 8 tours de distillation sous 15 mm. Catalyseur $(SO^4)^3Al^2$.		
Eb.	Poids (*p*)	$\Delta p/\Delta t$	Eb.	Poids (*p*)	$\Delta p/\Delta t$
< 47°	315	»	< 47°	940	»
47°0—47°5	27	54	47°—48°	115	115
47,5—48,0	40	80	48 —49	150	150
48,0—48,5	335	670	49 —50	55	55
48,5—49,0	145	290	50 —51	50	50
49,0—49,5	120	240	51 —52	40	40
49,5—50,0	70	140	52 —53	505	505
50,0—50,5	110	220	Résidu	108	»
50,5—51,0	100	200			
51,0—51,5	140	280			
51,5—52,0	70	140			
52,0—52,8	40	50			
52,8—53,2	3445	5167			
Résidu	135	»			

en dehors des fractions de tête dans lesquelles nous avons pu identifier CH^3-CHBr-CH^2Br et $\frac{CH^3}{CH^3}$>CBr-CH^2Br, nous constatons la présence du trois maxima (Eb. sous 15 m/m.) :

48°0—48°5
50,0—51,5 (mal défini)
52,8—53,2

qui correspondent aux trois dibromobutanes. Nous les avons caractérisés par dosage du brome :

Fraction (Eb. = 52°,8-53°,2/15 mm.).

Subst., 0gr,2356; trouvé, 0gr,1741 de Br, soit 73.90 0/0; calculé pour $C^4H^8Br^2$ 74.07 0/0.

(1) KAHLBAUM. *Zeit. Phys. Chim.*, t. 26.

Fraction (Eb. = 48°-48°,5/15 mm.).

Subst., 0gr,2421; trouvé, 0gr,1794 de Br, soit 74.11 0/0; calculé pour $C^4H^8Br^2$, 74.07 0/0.

Fraction (Eb. = 50°-50°,5/15 mm.).

Subst., 0gr,3005; trouvé, 0gr,2228 de Br, soit 74.14 0/0; calculé pour $C^4H^8Br^2$, 74.07 0/0.

et par leurs constantes physiques :

	CH^3-CH^2CHBr-CH^2Br (1)		CH^3-CHBr-CHBr-CH^3 (inactif indédoublable ?)		CH^3-CHBr-CHBr-CH^3 (racémique ?) (2)
Eb.	760mm 166°3 ± 0,1		760mm 157°3 ± 0,1		760mm 160°5
	13mm 50°8 ∓ 0,2		19mm 51°4 ± 0,2		16mm 51°-52°
P. Fus.	— 64°45		— 34°5 ± 0,1		?
D^{15}_4	1,8021		1,7913		1,7981
D^{15}_0	1,8262		1,8162		?
n_D	1,5161	à 15°6	1,5132	15°4	1,5139 à 19°0
n_α	1,5123		1,5094		
n_β	1,5253		1,5224		
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	
Rm_D	36,21	36,27	36,25	36,27	
Rm_α	36,00	36,01	36,04	36,01	
Rm_β	36,75	36,67	36,81	36,67	

De la considération de ces deux fractionnements et en éliminant l'ensemble des fractions bouillant en dessous de 155° sous 760 mm. que nous devons considérer comme des impuretés provenant de l'alcool butylique, nous pouvons déduire grossièrement la composition centésimale relative des deux mélanges en dibromures 1.2 et 2.3 :

Catalyseur	Poids total	Poids de dibromobutane		0/0 de dibromobutane	
		1.2	2.3	1.2	2.3
Al^2O^3	4656	3625	1031	78	22
$(SO^4)^3Al^2$	1022	545	477	53	47

(1) Ces constantes coïncident avec celles données par Gillet.

(2) Nous ne mentionnerons ici qu'à titre d'indication les constantes du composé central (Eb. 50-50°,5/15 mm.), celui-ci n'a pu être isolé à un degré de pureté suffisant pour que nous en retenions des constantes certaines.

Il résulte de la comparaison de ces tableaux que l'on obtient dans les deux cas un mélange de dibromure plus riche en 1.2 qu'en 2.3. Nous ne pouvons donc pas conclure à une règle absolue en faveur de l'action spécifique du catalyseur, tout au plus peut-on dire que le catalyseur neutre, à l'encontre du catalyseur acide, favorise la formation du butène-1.

II. — *Le 2-bromobutène-1 et le couple des 1-bromobutènes-1.*

Reboul (1) signale avoir obtenu un bromobutène Eb. 88° qui serait le 2-bromobutène-1, il le considère comme étaut le seul isomère formé par action de la potasse alcoolique sur le dibromobutane-1.2. Jaffe aurait préparé un autre isomère Eb. 97°. Ce sont les seules données de la littérature à ce propos.

A. *Préparation et séparation.* — Nous avons obtenu le mélange des trois bromobutènes-1 (2) en traitant le dibromobutane-1.2 par le phénate de soude en solution alcoolique, cette méthode préconisée par Ssolonina (3) a déjà été utilisée avec succès pour la préparation des 1- et 2-bromopropènes-1 (4) :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br + C^6H^5ONa$$

$$= C^6H^5OH + NaBr + \left\{ \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2 \\ CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr \end{array} \right.$$

On mélange dans un bidon de cuivre une molécule gramme de dibromure avec la quantité correspondante de phénate dissoute dans 600 grammes d'alcool éthylique *absolu*, le bidon est surmonté d'un bon déphlegmateur, de telle sorte qu'au fur et à mesure que la réaction se poursuit, les bromobutènes formés s'éliminent sous forme de mélanges à point d'ébullition minimum avec l'alcool. Le rendement est de l'ordre de 85 0/0.

La rectification systématique des mélanges azéotropiques des bromobutènes avec l'alcool éthylique, effectuée avec une colonne Crismer très puissante, a nécessité 11 tours; il faut avoir soin de protéger l'appareil contre toute rentrée d'humidité, celle-ci provoquant la formation de mélanges ternaires qui viendraient troubler la régularité du fractionnement. Le thermomètre vérifié indique le dixième de degré, on tient compte au cours de la distillation de la correction de température due aux variations de la pression atmosphérique (0°,04 par variation de 1 mm. de pression (voir tableau 1).

On remarque la présence de trois maxima très nets :

67°4—67°6

69°6—69°8

72°8—73°0

(1) Reboul, *Bull.* [3], t. 7, p. 125.

(2) Nous avons essayé en vain d'obtenir le couple des 1-bromobutènes-1 à partir du dibromobutane-1.1, l'action de PBr^5 ou de PCl^3Br^2 sur le butanol donnant uniquement des produits de substitution.

(3) Ssolonina, *Bull.* [3], t. 22, p. 12 et 454, 1899, I, 248.

(4) Chavanne, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 51, p. 245.

qui correspondent aux mélanges azéotropiques des 1- et 2-bromobutènes-1 avec l'alcool éthylique :

Tableau I.			Tableau II.		
Fractionnement après le 11e tour des mélanges azéotropiques alcool éthylique + 1- et 2-bromobutènes-1.			Fractionnement après le 10e tour des mélanges azéotropiques alcool éthylique + 2-bromobutènes-2.		
Eb.	Poids (p)	$\Delta p/\Delta t$	Eb.	Poids (p)	$\Delta p/\Delta t$
< 60°4	7	»	< 66°4	23	»
60°4—66°4	73	1,2	66°4—68°4	40	20
66,4—67,0	22	36	68,4—68,6	33	165
67,0—67,2	12	60	68,6—68,8	59	295
67,2—67,4	41	205	68,8—69,0	64	320
67,4—67,6	423	2115	69,0—69,2	365	1825
67,6—67,8	27	135	69,2—69,4	15	75
67,8—68,0	22	110	69,4—69,6	17	85
68,0—68,2	24	120	69,6—69,8	25	125
68,2—68,4	19	95	69,8—70,0	25	125
68,4—68,6	27	135	70,0—70,4	44	110
68,6—68,8	17	85	70,4—70,9	40	80
68,8—69,0	20	100	70,9—71,4	45	90
69,0—69,2	28	140	71,4—71,8	47	120
69,2—69,4	33	165	71,8—72,0	40	200
69,4—69,6	35	175	72,0—72,2	42	210
69,6—69,8	295	1475	72,2—72,4	520	2600
69,8—70,0	5	25	72,4—73,4	12	6
70,0—70,2	7	35	73,4—77,4	35	12
70,2—70,4	5	25	> 77°4	31	»
70,4—70,6	22	110			
70,6—70,9	17	60			
70,9—71,4	18	36			
71,4—71,9	17	35			
71,9—72,4	23	46			
72,4—72,6	10	50			
72,6—72,8	9	45			
72,8—73,0	462	2310			
73,0—73,4	9	22			
73,4—77,4	21	5			
> 77°4	64	»			

B.) *Constantes physiques.* — Après séparation par un grand excès d'eau des éthyléniques de leur mélange azéotropique avec l'alcool et séchage rapide sur $CaCl^2$, nous avons pris les constantes physiques de ces trois bromobutènes isomères. Toutes ces opérations sont effectuées à la chambre noire afin de soustraire les produits à l'action isomérisante de la lumière solaire.

	$CH^3-CH^2-CHBr=CH^2$ 2-bromobutène-1		$CH^3-CH^2-CH=CHBr$ 1-bromobutène-1 (*cis*)		$CH^3-CH^2-CH=CHBr$ 1-bromobutène-1 (*trans*)	
Eb. azéotropique avec C^2H^5OH...	67°4—67°6		69°6—69°8		72°8—73°0	
Eb. = 760 mm. ..	81°0 ± 0,1		86°15 ± 0°1		94°70 ± 0°15	
P. Fus. (1)........	— 133°4		Verre		— 100°3	
D^{15}_4 (2)...........	1,3209		1,3265		1,3275	
D^{22}_4 (2)...........	1,3100		1,3163		1,3173	
n_D............	1,4523	à 18°7	1,4523	à 18°5	1,4600	à 16°2
n_α............	1,4491	à 18°7	1,4555	à 18°5	1,4565	à 16°2
n_β............	1,4601	à 18°7	1,4633	à 18°5	1,4685	à 16°2
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
Rm_D............	27,70	27,99	27,79	27,99	27,89	27,99
Rm_α............	27,53	27,88	27,57	27,88	27,71	27,88
Rm_β............	28,12	28,38	28,15	28,38	28,33	28,38
p. i. s. (3).......	»		5,05 à 20°		5,89 à 20°	
P. (3)............	»		58,4		63,0	

(1) Détermination de J. Timmermans.
(2) Picnomètre de 20 cc.
(3) J. Errera et M. Lépingle. *Bull. Ac. roy. Belg.*, 1925, p. 150.

Identification.

A) *Cryoscopie et dosage de brome* (4).

a) *2-Bromobutène-1.* — Eb. = 81°,0.

Cryoscopie. — Solvant, 20 gr. (acide acétique).

Substance, 0gr,1502; abaissement, 0,212.
Substance, 0gr,3134; abaissement, 0,438.
Trouvé : P. M., 136,08; calculé pour C^4H^7Br, 135,00.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,2174; trouvé, 0gr,1287 de Br, soit 59,19 0/0; calculé pour C^4H^7Br, 59,25 0/0.

(4) Le dosage du brome a été effectué par la méthode de la chaux et dosage volumétrique de l'halogénure d'argent.

b) *1-Bromobutène-1*. — Eb. = 86°,15.

Cryoscopie. — Solvant, 20 gr. (acide acétique).

Substance, $0^{gr},1742$; abaissement, 0,250.
Substance, $0^{gr},3630$; abaissement, 0,513.
Trouvé : P. M., 133,92; calculé pour C^4H^7Br, 135,00.

Dosage de brome. — Substance, $0^{gr},2543$; trouvé, $0^{gr},1504$ de Br, soit 59,14 0/0; calculé pour C^4H^7Br, 59,25 0/0.

c) *1-Bromobutène-1*. — Eb. = 94°,7.

Cryoscopie. — Solvant, 20 gr, (acide acétique).

Substance, $0^{gr},1860$; abaissement, 0,266.
Substance, $0^{gr},3876$; abaissement, 0,546.
Trouvé : P. M., 134,19; calculé pour C^4H^7Br, 135,00.

Dosage de brome. — Substance, $0^{gr},2357$; trouvé, $0^{gr},1398$ de Br, soit 59,31 0/0; calculé pour C^4H^7Br, 59,25 0/0.

B). *Transformation en acétyléniques vrais*. — Seuls, des neuf bromobutènes isomères à chaîne normale, les 1- et 2-bromobutènes-1 sont susceptibles de donner par enlèvement de HBr un acétylénique vrai.

Cette méthode de dosage est basée sur la suite des réactions suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5\text{-}CH{=}CHBr \\ C^2H^5\text{-}CBr{=}CH^2 \end{array}\right\} \xrightarrow{KOH} C^2H^5\text{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{2NO^3Ag}$$

$$C^2H^5\text{-}C{\equiv}CAg\text{-}NO^3Ag \xrightarrow{2HCl} C^2H^5\text{-}C{\equiv}CH + 2AgCl + NO^3H$$

On chauffe en tube scellé pendant 8 heures. à une température comprise entre 120° et 125°, un certain poids de bromure avec six fois environ la quantité théorique de potasse alcoolique. Après refroidissement du tube, on le réunit à un absorbeur à nitrate d'argent alcoolique, on brise la pointe du capillaire et distille l'acétylénique. Le précipité du dérivé d'acétylure argentique est filtré sur creuset de Gooch, lavé à l'alcool puis traité par HCl concentré, lavé à l'eau, séché et pesé :

1) *2-Bromobutène-1* : $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2$.

Substance, $0^{gr},5216$ + 10 cc. KOH alcoolique.
Recueilli dans 75 cc. NO^3Ag.
Poids de AgCl : trouvé, 1,1062; calculé pour C^4H^6, 1,1081.

2) *1-Bromobutène-1* : $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr$ (Eb. = 86°,15).

Substance, $1^{gr},0199$ + 25 cc. KOH alcoolique.
Recueilli dans 100 cc. NO^3Ag.
Poids de AgCl : trouvé, 2,1625; calculé pour C^4H^6, 2,1667.

3) *1-Bromobutène-1* : $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr$ (Eb. = 94°,7).

Substance, $0^{gr},5169$ + 10 cc. KOH alcoolique.
Recueilli dans 75 cc. NO^3Ag.
Poids de AgCl : trouvé, 1,0968; calculé pour C^4H^6, 1,0981.

C). *Transformation en saturés tribromés.* — Par analogie avec les 1- et 2-chloro- et bromopropènes-1 (1), nous prévoyions que l'isomère donnant l'azéotropique le plus volatil devait être la forme 2.1. les deux autres constituant le couple des 1.1. La transformation en dérivés tribromés saturés a confirmé cette manière de voir; en effet. alors que l'individu Eb. 81°,0 donne un tribromobutane Eb. 90°,1/13 mm., les deux autres, Eb. 86°,1 et 94°,7, donnent deux comp. saturés ayant les mêmes const. physiques (Eb. 94°,1/13 mm.), ceci nous permet d'établir sans ambiguïté les formules de ces tribromobutanes :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2 + Br^2 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr^2\text{-}CH^2Br$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr + Br^2 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2$$

On ajoute goutte à goutte à une solution de bromobutène dans son poids de $CHCl^3$, et maintenue dans la glace fondante, une solution de Br dans un poids égal de chloroforme jusqu'à coloration persistante. On utilise à très peu près la quantité théorique de brome; le dégagement de HBr est insignifiant. La solution chloroformique est agitée avec une solution de sulfite. une solution de carbonate, avec de l'eau, puis séchée sur $CaCl^2$. On chasse le solvant et distille sous pression réduite, une première fois sans colonne. une seconde fois avec une colonne Vigreux de 20 cm.

Nous avons pris les constantes physiques de ces dérivés saturés tribromés :

	Tribromobutane-1.1.2 $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2$		Tribromobutane-1.2.2 $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr^2\text{-}CH^2Br$	
Eb.	760mm 216°2 ± 0°1		760mm 213°8 ∓ 0°1	
	14mm 94,6 ± 0,2		14mm 90,1 ± 0,2	
D_4^{15}	2,1913		2,1761	
D_4^{20}	2,1836		2,1692	
n_D	1,5626	à 17°2	1,5624	à 16°0
n_α	1,5583	à 17°2	1,5581	à 16°0
n_β	1,5732	à 17°2	1,5730	à 16°0
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
Rm_D	43,76	44,14	44,02	44,14
Rm_α	43,48	43,77	43,74	43,77
Rm_β	44,43	44,55	44,69	44,55
Dosage de brome.	Subst., 0gr,1875		Subst., 0gr,2104	
	Trouvé, 0gr,1527 Br ou 81,44 0/0		Trouvé, 0gr,1710 Br ou 81,27 0/0	
	Calc. pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0		Calc. pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0	

(1) Chavanne. *Loc. cit.*
Marg. Craen. Thèse de doctorat. Bruxelles, inédite.

D). *Configuration spatiale des 1-bromobutènes-1.* — L'application de la règle de la trans-élimination favorisée de Michaël (1), générale dans le cas d'enlèvement d'hydracide aux dérivés éthyléniques de ce type, permet d'établir la configuration des individus d'un même couple.

Si, après séparation de leur mélange azéotropique avec l'alcool, on traite des quantités équivalentes de chaque isomère par une même quantité de potasse alcoolique, toutes conditions d'expérience étant les mêmes, celui des deux individus qui possède les éléments de l'acide bromhydrique en trans sera le plus vite attaqué.

Après sept heures de contact à température ambiante, la réaction est à peine ébauchée; mais, si on maintient en contact 2 gr. de chaque isomère avec 10 cc. de KOH alcoolique à 2 mgr./litre à 60° et si on interrompt la réaction après 50 minutes, par addition d'un excès de NO^3H dilué, le dosage du KBr formé aux dépens des deux isomères :

Eb. = 94°7. Format. de 0,000221 mgr KBr, soit 1,49 % du prod. décomp.
Eb. = 86,1. Format. de 0,001729 KBr, soit 11,67 % du prod. décomp.

est dans le rapport de 8 à 1 en faveur de l'isomère Eb. 86°,1.

Nous pouvons donc attribuer les configurations

H et Br en *trans*	H et Br en *cis*
$\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} Br \\ H \end{matrix}$
A l'isomère Eb. = 86°,1 que nous appellerons *cis* en raison de la situation relative des deux atomes H.	A l'isomère Eb. = 94°,7 que nous appellerons *trans* en raison de la situation relative des deux atomes H.

E). *Isomérisation et équilibre entre les deux stéréoisomères.* — Afin de nous rendre compte du degré de stabilité relative que présentent les 1-bromobutèues-1, nous avons exposé à la lumière solaire pendant une dizaine d'heures et en l'absence de catalyseur quelques cc. de chaque isomère. Alors que les autres dérivés bromés analogues, BrHC=CHBr (2) et CH^3-CH=CHBr (3) tendent spontanément et très rapidement à se transformer l'un dans l'autre pour aboutir à un mélange en équilibre bien défini, l'inertie est beaucoup plus grande chez le couple des 1-bromobutènes-1. Après 13 heures d'insolation, la différence entre les indices des deux fractions, n'a varié que de 0,0002.

On sait que, outre le rôle catalytique de la lumière solaire, la présence d'halogène ou d'hydracide, même à l'état de trace, accélère dans de très notables proportions les vitesses de stéréomutation. Pour suivre ce phénomène, on s'adresse habituellement à la varia-

(1) MICHAEL. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1892, t. 46, p. 255; 1895, t. 52, p. 307, 352, 330.
(2) VANDE WALLE. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 27, p. 209.
(3) CHAVANNE. *Loc. cit.*

tion de valeur des densités ou des indices de réfraction; dans le cas présent, l'écart trop faible entre les valeurs de ces constantes physiques (0,001 pour Δ_D et 0,0025 pour Δ_{nD}) nous ont fait écarter ces critères de stéréomutation.

L'établissement de la configuration des individus d'un couple repose sur la comparaison des vitesses d'arrachement d'hydracide par un alcali, toutes conditions d'expérience étant identiques; au fur et à mesure que l'isomérisation se poursuit, la différence entre les vitesses d'arrachement de HBr tend vers une commune limite, limite atteinte pour le mélange en équilibre.

Après introduction d'une trace de brome dans chaque isomère, on les expose simultanément à la lumière solaire; nous reproduisons l'allure du phénomène (1) :

Durée	Témoin Is. 86°,15 mgr KBr formé	Is. 94°,7 mgr KBr formé	Is. 86°,1 mgr KBr formé	Compos. en 0/0 des 2 isom. en partant de Is 94°,7 pur		Compos. en 0/0 des 2 isom. en partant de Is 86°,1 pur	
				Eb. 94°,7	Eb. 86°,1	Eb. 94°,7	Eb. 86°,71
0......	0,003419	0,000429	0,003406	100	0	0	100
1 jour..	0,003289	0,000585	0,002834	94,76	5,24	19,21	80,79
2 jours.	0,003289	0,000884	0,002652	84,71	15,29	25,36	74,64
3 — .	0,003510	0,001404	0,001950	67,22	32,78	48,90	51,10
4 — .	0,003627	0,002210	0,002184	59,82	49,18	59,96	40,04

De ces mesures, on peut déduire, à 2 0/0 près, la composition du mélange en équilibre :

Eb. = 86°15.................. 40 0/0 ± 2
Eb. = 94°70.................. 60 0/0 ± 2

F). *Action du zinc sur le dérivé saturé tribromé.* — Cette action conduit généralement aussi un mélange en équilibre; nous avons traité 80 gr. de C^2H^5-CHBr-CHBr^2 par 20 gr. de zinc en copeaux au sein de 100 gr. d'alcool absolu. L'action s'amorce d'elle-même à température ambiante et est conduite de façon à maintenir une dis-

(1) Pour chaque mesure, on prélève 2 gr. de chaque isomère que l'on traite par 10 cc. de KOH alc. à 2 mgr/litre pdt 30 min. au B.M. maintenu de 60° à 75°; on compare les vitesses de réaction à celle d'un isomère pur (Eb. 86°,15) non soumis au catalyseur d'isomérisation (Br et lumière solaire). Les divergences que l'on constate dans les colonnes verticales (témoin) sont dues aux différences de température auxquelles a été effectuée la mesure. Comme l'on se réfère pour chaque mesure à la vitesse de réaction présentée par le témoin, ces divergences se répercutent sur l'ensemble des trois mesures n'altérant pas les valeurs comparées des vitesses d'arrachement présentées par les deux isomères en voie de stéréomutation.

tillation normale de l'azéotropique avec une colonne très puissante. Après distillation, on sépare le mélange des bromobutènes par lavages répétés à l'eau, on sèche sur $CaCl^2$ et on prend les constantes physiques; elles coïncident avec celles du mélange en équilibre. Le rendement de cette opération est de 95 0/0.

$D_4^{15} = 1,3270$. $n_D = 1,4590$ à 15°,0

G. — *Azéotropisme des 1- et 2-bromobutènes-1 avec l'alcool éthylique.*

I. — *Mélange azéotropique* CH^3-CH^2-$CHBr$=CH^2 + C^2H^5OH.

a) *Constantes physiques.*

Eb. = 67°,4-67°,6 $D_4^{15} = 1,1467$ $n_D = 1,4209$ à 17°,0

b) *Composition.*

1) *Méthode du point milieu de Young* (1).

Bromure..... 77,82 0/0 Alcool..... 22,18 0/0

2) *Dosage de l'halogène présent dans le mélange* (2).

Substance, 0gr,4813; poids de bromure, 0gr,3757; ce qui correspond au mélange 78,03 0/0 de bromure et 21,97 0/0 d'alcool.

Substance, 0gr,3123; poids de bromure, 0gr,2422; ce qui correspond au mélange 77,58 0/0 de bromure et 22,42 0/0 d'alcool.

La moyenne des trois mesures donne :

Bromure..... 77,81 0/0 Alcool..... 22,19 0/0

II. — *Mélange azéotropique* CH^3-CH^2-CH=$CHBr$ + C^2H^5OH (cis)

a) *Constantes physiques.*

Eb. = 69°,6-69°,8 $D_4^{15} = 1,1186$ $n_D = 1,4179$ à 16°,8

b) *Composition.*

1) *Méthode du point milieu de Young.*

Bromure..... 72,52 0/0 Alcool..... 27,48 0/0

2) *Dosage de l'halogène présent dans le mélange.*

Substance, 0gr,5263; poids de bromure, 0gr,3896; ce qui correspond au mélange 72,36 0/0 de bromure et 27,64 0/0 d'alcool.

Substance, 0gr,4100; poids de bromure, 0gr,2966, ce qui correspond au mélange 72,34 0/0 de bromure et 27,66 0/0 d'alcool.

La moyenne des trois mesures donne :

Bromure..... 72,41 0/0 Alcool..... 27,59 0/0

(1) En présence d'un excès de bromure par rapport à l'alcool.
(2) Méthode à la chaux.

III. — *Mélange azéotropique* CH^3-CH^2-CH=CHBr + C^2H^5OH (trans).

a) *Constantes physiques.*

Eb. = 72°,8-73°,0 D_4^{15} = 1,0593 n_D = 1,4092 à 17°,0

b) *Composition.*

1) *Méthode du point milieu de Young.*

Bromure..... 64,29 0/0 Alcool..... 35,71 0/0

2) *Dosage de l'halogène présent dans le mélange.*

Substance, 0gr,4595; poids de bromure, 0gr,2948; ce qui correspond au mélange 64,17 0/0 de bromure et 35,83 0/0 d'alcool.

Substance, 0gr,5025; poids de bromure, 0gr,3231; ce qui correspond au mélange 64,30 0/0 de bromure et 35,70 0/0 d'alcool.

La moyenne des trois mesures donne :

Bromure..... 64,25 0/0 Alcool..... 35,75 0/0

III. — *Le couple des 2-bromobutènes-2.*

C'est, à notre connaissance, le premier couple d'isomères géométriques ayant été étudié du point de vue de la stéréomutation. Wislicenus et Schmidt (1) se basent sur la cisélimination d'hydracide pour fixer la configuration des individus de ce couple et établissent que : Pour obtenir le « Symétrique centrique » on traite par un excès de potasse alcoolique le dibromure 2.3 : l'isomère « Plan symétrique » étant le plus rapidement attaqué se transforme plus vite en HBr et crotonylène alors que le « Symétrique centrique », résistant mieux, est isolé à l'état de pureté. Fixant ainsi la structure de l'individu,

CH^3-C-H
||
Br-C-CH^3

ils lui assignent les constantes suivantes : Eb. : 93°-94°, D_4^{26} : 1,3206.

Le plan symétrique :

CH^3-C-H
||
CH^3-C-Br

dont les constantes sont Eb : 83°,5-84°,5 ; D_4^{26} : 1,3152, déjà obtenu par Holtz, se forme seul à côté d'un peu de dibromure-2.2- par fixation de HBr sur le crotonylène.

(1) WISLICENUS et SCHMIDT. *Ann.*, t. 313, p. 210.

Ces auteurs ont reconnu l'action catalysante de l'acide bromhydrique et de la lumière solaire sur la stéréomutation de ces éthyléniques dont ils ont encore déterminé la composition du mélange en équilibre.

L'application du principe de la cisélimination favorisée par Wislicenus est déduite du postulat énoncé par Van't Hoff dans son mémoire sur le carbone asymétrique. Alors que cette règle est valable pour le cas où deux carboxyles voisins perdent les éléments d'une molécule d'eau et d'une molécule de CO^2 pour former un anhydride; réaction particulière dans laquelle la nature de la liaison entre les deux atomes de carbone doublement liés n'est pas modifiée ; il a été reconnu depuis que, lorsque la nature de la liaison entre les deux atomes de carbone doublement liés est modifiée, et c'est le cas que nous avons à considérer ici, c'est la transélimination qui est la règle. Cette dernière règle établie par Michaël (1) et discutée par Frankland (2) a été depuis l'objet de constantes vérifications.

A). *Préparation et séparation.* — Nous avons suivi dans l'étude et la préparation du couple des 2-bromobutènes-2 à partir du mélange des dibromobutanes-2.3-, exactement le même mode opératoire que pour les 1- et 2-bromobutènes-1 :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \xrightarrow{-H^2O} \underset{\text{(2 formes)}}{CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3} \xrightarrow{+Br^2}$$

$$\underset{\text{(2 formes)}}{CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3} \xrightarrow{C^6H^5ONa} CH^3\text{-}CBr{=}CH\text{-}CH^3$$

action du phénate sodique en solution alcoolique suivie de la rectification systématique des mélanges azéotropiques de ces individus avec l'alcool éthylique absolu.

Pour cette préparation, nous avons groupé l'ensemble des fractions de dibromobutanes-2.3- bouillant de 45° à 50° sous 16 mm.; le rendement de ces opérations est d'environ 75 0/0. Le tableau de fractionnement (voir tableau II) des mélanges binaires après dix tours de distillation indique deux maxima très nets :

69°,0-69°,2 et 72°,2-72°,4

correspondant aux mélanges à point d'ébullition minimum des deux bromobutènes-2 stéréisomères avec l'alcool éthylique.

B). *Constantes physiques.* — Après séparation par un grand excès d'eau des éthyléniques de leur mélange azéotropique avec l'alcool, et séchage rapide sur $CaCl^2$ nous avons déterminé leurs constantes physiques (toutes ces opérations sont effectuées à la chambre noire).

(1) Michael. *Loc. cit.*
(2) Frankland. *Journ. Chem. Soc.*, 1912, p. 654.

	2-Bromobutène-2 (*trans*) $CH^3-CH=CBr-CH^3$		2-Bromobutène-2 (*cis*) $CH^3-CH=CBr-CH^3$	
Eb. azéotropique avec C^2H^5OH............	69°0—69°2		72°2—72°4	
Eb = 760 mm.........	85°55 ± 0°05		93,9 ± 0,1	
P. Fus. (1)............	— 114°65		— 111°15	
D_4^{15} (1)..............	1,3323		1,3416	
D_4^{22} (1)..............	1,3216		1,3311	
n_D..................	1,4602 } à 16°3		1,4631 } à 19°2	
n_α..................	1,4567 } à 16°3		1,4596 } à 19°2	
n_β..................	1,4687 } à 16°3		1,4716 } à 19°2	
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
Rm_D..................	27,80	27,99	27,85	27,99
Rm_α..................	27,62	27,88	27,66	27,88
Rm_β..................	28,24	28,38	28,29	28,38
p. i. s. (1)............	5,38 à 20°		6,76 à 20°	
P. (1)..............	60,1		66,2	

(1) Voir renvois p. 748.

C). *Identification.* — Cette identification portait d'une part sur l'identité des produits obtenus à partir de chaque individu de ce couple et, d'autre part, sur la comparaison de ces produits avec ceux provenant des autres éthyléniques monobromés. (Voir p. 748 et suivantes.)

1° *Cryoscopie et dosage de brome.*

A) *2-Bromobutène-2* (Eb. = 85°,5).

a) *Cryoscopie.* — Solvant, 20 gr. (acide acétique).

Substance, 0gr,1932; abaissement, 0,276.
Substance, 0gr,3684; abaissement, 0,508; P. M. calculé pour C^4H^7Br, 135,00. P. M. trouvé, 136,80.

b) *Dosage de brome.* — Substance, 0gr,2715; trouvé, 0gr,1606 de Br, soit 59,15 0/0; calculé pour C^4H^7Br, 59,25 0/0.

B) *2-Bromobutène-2* (Eb. = 94°,0).

a) *Cryoscopie.* — Solvant, 20 gr. (acide acétique).

Substance, 0gr,2266; abaissement, 0,316.
Substance, 0gr,4470; abaissement, 0,612; P. M. calculé pour C^4H^7Br, 135,00. P. M. trouvé, 137,00.

b) *Dosage de brome.* — Substance, 0gr,2625; trouvé, 0gr,1552 de Br, soit 59,12 0/0; calculé pour C^4H^7Br, 59,25 0/0.

2° *Transformation en acétylénique*

$$CH^3\text{-}CBr{=}CH\text{-}CH^3 + KOH = KBr + H^2O + CH^3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$$

Le diméthylacétylène étant un acétylénique disubstitué ne donne pas de dérivé métallique, ce que l'expérience a vérifié, ceci confirme l'efficacité de la séparation des dibromobutanes et la pureté des éthyléniques monobromés.

3° *Transformation en saturé tribromé*

Chacun des deux isomères traités isolément conduit à un composé tribromé Eb. 83-84°/11mm,5; Wislicenus, dans la même opération, indique 83-85°/11 mm. (1).

Après rectification de l'ensemble, nous avons pris les constantes physiques du tribromobutane-2.2.3- $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CBr^2\text{-}CH^3$:

Eb. = 206°,5 ± 0°,2 sous 760 mm. Eb. = 86°,0 ± 0°,2 sous 14 mm.

Fus. = + 1°,85	D_4^{15} = 2,1806	D_4^{20} = 2,1724
n_D = 1,5628	n_α = 1,5585	n_β = 1,5734 à 17°,0
Rm_D = 43,99	Rm_α = 43,73	Rm_β = 44,68 (trouvé)
Rm_D = 44,14	Rm_α = 43,77	Rm_β = 44,55 (calculé),

Dosage de brome. — Substance, 0gr,2147; trouvé, 0gr,1748 de Br, soit 81,41 0/0; calculé pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0.

D). *Configuration des 2-bromobutènes-2.* — Wislicenus, admettant la règle généralisée de cisélimination. assigne aux deux individus du couple des bromo-pseudobutènes les configurations suivantes (2) :

Isomère Eb. = 83°,5-84°,5	Isomère Eb. = 93°,0-94°,0
$CH^3\text{-}C\text{-}H$	$CH^3\text{-}C\text{-}H$
‖	‖
$CH^3\text{-}C\text{-}Br$	$Br\text{-}C\text{-}CH^3$

L'application de la règle de transélimination favorisée d'hydracide nous conduit à envisager des structures inverses. Si nous mesurons le rapport des vitesses d'arrachement de HBr par la potasse alcoolique, après 44 heures à température ambiante, nous trouvons que ce rapport est de 5 à 2 en faveur de l'isomère Eb. 85°,5; afin d'arriver à un contraste plus accentué, nous avons refait l'expérience en maintenant l'action de la potasse à 65° pendant 30 minutes; dans ces conditions, le rapport des vitesses de réaction est toujours en faveur du même isomère, mais sa valeur passe à 4,5.

Eb. = 85°,5. 2 gr. traités par 10 cc. KOH à 2 mgr./litre : formation de 0mgr,00527 KBr, soit 10.3 0/0 du produit détruit.

Eb. = 94°,0. 2 gr. traités par 10 cc. KOH à 2 mgr./litre : formation de 0mgr,000338 KBr, soit 2.28 0/0 du produit détruit.

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

Nous devons donc attribuer les configurations :

H et Br en *trans*	H et Br en *cis*
$\mathrm{H}(\mathrm{CH_3})\mathrm{C{=}C}(\mathrm{CH_3})\mathrm{Br}$ (H et CH_3 / CH_3 et Br)	$\mathrm{H}(\mathrm{CH_3})\mathrm{C{=}C}(\mathrm{Br})\mathrm{CH_3}$ (H et CH_3 / Br et CH_3)
A l'isomère Eb = 85°,5	A l'isomère Eb = 94°,9

E). *Isomérisation et équilibre entre les deux stéréoisomères.* — Nous avons suivi l'isomérisation du couple des 2-bromobutènes-2 au réfractomètre ; les deux isomères exposés à la lumière solaire en l'absence du catalyseur, manifestent nettement la tendance à l'isomérisation ; celle-ci tout en étant beaucoup moins forte que pour le couple des bibromoéthylènes est notable et comparable à celle des 1-bromopropènes-1. La différence des indices de réfraction initialement de 0,0041, tombe, au bout de 4 heures d'insolation, à 0,0037.

Après l'introduction d'une trace de brome et insolation, nous aboutissons rapidement au mélange en équilibre. On peut évaluer cette durée à un maximum de 8 heures. Le tableau ci-dessous donne le résumé de ces mesures :

Durée en heures	n_D^{20} Eb. = 85°,5	n_D^{20} Eb. = 94°,0	Δn_D^{20}
0	1,4579	1,4620	41
3	1,4585	1,4603	18
6	1,4586	1,4596	10
8	1,4589	1,4590	1

Après lavage avec une solution diluée de carbonate, séchage rapide, reprise par un excès d'alcool absolu et distillation de l'azéotropique en présence d'un fragment de zinc, nous avons mesuré les densités et les indices de chaque fraction séparée de l'alcool ; nous avons trouvé :

Fraction I (ex. Eb. = 85°,5)
$n_D = 1,4592$ à 19°,5
$D_4^{15} = 1,3338$

Fraction II (ex. Eb. = 94°,0)
$n_D = 1,4591$ à 19°,5
$D_4^{15} = 1,3340$

De ces chiffres, en admettant l'idéalité des solutions d'isomères géométriques, nous pouvons calculer, par application de la règle des mélanges, la composition centésimale du mélange en équilibre par l'addivité des volumes moléculaires ou des pouvoirs réfringents moléculaires.

Eb. = 85°,5... 83 0/0 ± 2 Eb. = 94°,0... 17 0/0 ± 2

Cette composition est en accord avec celle donnée par Wislicenus :

82—83 0/0 18—17 0/0

qui l'établit sur les vitesses comparées d'arrachement de HBr par la potasse alcoolique.

F). *Action du zinc sur le tribromure CH^3-$CHBr$-CBr^2-CH^3.* — On laisse tomber goutte à goutte 80 gr. de tribromure dans 100 gr. d'alcool absolu tiède contenant 20 gr. de zinc en copeaux :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CBr^2\text{-}CH^3 + Zn = ZnBr^2 + CH^3\text{-}CH{=}CBr\text{-}CH^3$$

On élimine l'azéotropique (monobromure + alcool) du champ de la réaction au fur et à mesure de sa formation; après séparation de l'alcool, nous avons pris les constantes du mélange des bromobutènes obtenus. Ce dernier est le même mélange en équilibre que celui obtenu par isomérisation des individus purs.

$n_D = 1,4592$ à 20°,0 $D_4^{15} = 1,3338$

G). *Passage du dibromobutane Eb. 157°,3 au monobromure correspondant.* — Si nous traitons le dibromobutane-2.3. Eb. 157°,3 — corps pur — par une solution alcoolique de phénate de soude en lumière diffuse, on obtient, non pas un mélange de bromures éthyléniques isomères, mais bien l'un des isomères rigoureusement pur dont voici les constantes physiques :

Eb. azéotropique, 72°,0-72°,4 $n_D = 1,4651$ à 15°,5 $D_4^{15} = 1,3413$

C'est donc bien un composé unique s'identifiant avec l'isomère « cis ».

Wislicenus et ses collaborateurs (1) obtiennent, en traitant le dibromure Eb. 158° par la potasse, le monobromure Eb. 93°,5 alors que le saturé Eb. 161° conduit uniquement à l'isomère Eb. 85° Alors que dans le passage des éthyléniques halogénés aux acétyléniques, la transélimination d'hydracide est générale; on ne peu pas énoncer de règle absolue pour le passage des saturés aux éthyléniques. Wislicenus admet que, lors de l'élimination des deux atomes constituant l'hydracide, c'est encore la cisélimination qui prévaut. Les données expérimentales que nous possédons à l'heure actuelle ne nous permettent pas de rejeter dans ce cas cette manière de voir; en effet, dans les recherches qui, ont surtout porté sur les dérivés dihalogénés bien connus de l'acide succinique on obtient, suivant la méthode suivie, des dérivés tant de l'acide maléique que de l'acide fumarique. La discordance des résultats expérimentaux ne permet pas de choisir entre l'hypothèse de cisélimination de Wislicenus et celle de la transélimination généralisée de Michael; et de ce fait il nous est impossible de vérifier ici la validité des conclusions de Wislicenus quant aux configurations qu'il admet pour les deux dibromobutanes-2.3.

(1) Wislicenus, Tollat et Henze. *C. R.*, 1897, t. 2, p. 261.

H). *Passage du crotonylène au monobromure éthylénique correspondant.* — Alors que dans les transformations réciproques entre éthyléniques et saturés correspondants, les règles de cis- et trans-addition peuvent être également retenues; dans toutes les transformations qui régissent le passage réciproque des éthyléniques halogénés aux acétyléniques, il apparaît que seules les règles de trans-addition et de trans-élimination sont applicables.

Pfeiffer (1) pour représenter la généralité de ce phénomène énonce ce principe : « La réaction favorisée est celle qui, dans un cycle de transformations, se fait de façon à apporter le moindre dérangement dans la molécule. » Wislicenus, pour obtenir à l'état pur l'isomère le plus attaqué par la potasse, fait réagir le diméthylacétylène sur une solution saturée de HBr; il obtient ainsi l'isomère le plus volatil (le plan symétrique) et trouve là une confirmation à la cis-addition.

Nous avons traité une certaine quantité du mélange binaire des 2-bromobutènes-2 avec l'alcool éthylique par de la potasse en bâtons, on distille doucement le crotonylène; celui-ci est dirigé dans une solution de HBr maintenu à zéro degré. Après distillation complète de l'acétylénique, on laisse le mélange (2 couches) une heure dans la glace, on décante la couche supérieure; elle est reprise aussitôt par de l'alcool, on lave avec une solution de carbonate, à l'eau et sèche sur $CaCl^2$. On reprend alors par de l'alcool absolu. On opère à l'obscurité et en maintenant à basse température pour éviter l'isomérisation, qui pourrait se produire par suite de la présence possible de traces de HBr.

On distille l'azéotropique avec une colonne très efficace; il distille de 69° à 69°,5 sous 760 mm., après séparation de l'alcool, l'éthylénique présente les constantes suivantes :

$n_D = 1{,}4597$ à 17°,3 $\qquad D_4^{15} = 1{,}3320$

C'est donc bien un individu unique, qui, d'après nos déterminations, répond à la structure *trans :*

$$\begin{matrix} CH^3 & & Br \\ & \rangle C{=}C\langle & \\ H & & CH^3 \end{matrix}$$

La solution bromhydrique, les résidus alcooliques de lavage et de distillation sont extraits à l'éther pour y rechercher le composé saturé, stade ultime de l'action de HBr sur le crotonylène; nous avons pu isoler un composé bouillant de 140° à 145° sous pression normale; il semble bien, ainsi que le fait remarquer Wislicenus, que l'on se trouve en présence du 2.2-dibromobutane.

La suite de réactions se schématisant ainsi :

$$CH^3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3 \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CH^3 & & Br \\ & \rangle C{=}C\langle & \\ H & & CH^3 \end{matrix} \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} & H & Br & \\ & | & | & \\ CH^3\text{-} & C & \text{—}C & \text{-}CH^3 \\ & | & | & \\ & H & Br & \end{matrix}$$

L'addition se fait une première fois en trans, la seconde fois de

(1) PFEIFFER. *Zeit. f. Phys. Chim.*, t. 48, p. 40.

manière à ce que l'atome de brome de l'hydracide aille se fixer sur l'atome de carbone déjà porteur d'un halogène confirmant ainsi la règle du moindre dérangement de Pfeiffer.

I. — *Azéotropisme des 2-bromobutène-2 avec l'alcool éthylique.*

I) *Mélange azéotropique* CH^3-CH=CBr-CH^3 + C^2H^5OH (trans).

a) *Constantes physiques.*

Eb. = 69°,0-69°,2 D_4^{15} = 1,1264 , n_D = 1,4194 à 16°,4

b) *Composition.*

1) *Méthode du point milieu de Young.*

Bromure..... 73,34 0/0 Alcool..... 26,66 0/0

2) *Dosage de l'halogène présent dans le mélange.*

Substance, 0gr,4865; poids de bromure, 0gr,3563; ce qui correspond au mélange 73,24 0/0 de bromure et 26,76 0/0 d'alcool.

Substance, 0gr,5001; poids de bromure, 0gr,3668; ce qui correspond au mélange 73,35 0/0 de bromure et 26,65 0/0 d'alcool.

La moyenne des trois mesures donne :

Bromure..... 73,31 0/0 Alcool..... 26,69 0/0

II) *Mélange azéotropique* CH^3-CH=CBr-CH^3 + C^2H^5OH (cis)

a) *Constantes physiques.*

Eb. = 72°,2-72°,4 D_4^{15} = 1,0702 n_D = 1,4120 à 16°,6

b) *Composition.*

1) *Méthode du point milieu de Young.*

Bromure..... 66,32 0/0 Alcool..... 33,68 0/0

2) *Dosage de l'halogène présent dans le mélange.*

Substance, 0gr,4299; poids de bromure, 0gr,2861; ce qui correspond au mélange 66,54 0/0 de bromure et 33,46 0/0 d'alcool.

Substance, 0gr,3857; poids de bromure, 0gr,2562; ce qui correspond au mélange 66,40 0/0 de bromure et 33,60 0/0 d'alcool.

La moyenne des trois mesures donne :

Bromure..... 66,42 0/0 Alcool..... 33,58 0/0

Conclusions.

I. *Phénomènes de stéréomutation.* — Ainsi que pour l'ensemble des autres couples d'isomères géométriques étudiés, nous constatons qu'aucun des individus d'un même couple n'est stable à la température ordinaire; spontanément, chacun tend à se transformer en son stéréoisomère; l'aboutissement de cette transformation étant un état d'équilibre parfaitement défini entre les deux isomères du couple.

Dans les deux cas que nous avons étudiés on obtient directement ce même mélange en équilibre en réduisant par le zinc les tribromobutanes correspondants; le phénomène paraît généralement applicable à l'ensemble des couples éthyléniques halogénés.

II. *Relations entre la valeur des constantes physiques et la configuration des stéréoisomères.* — Alors que l'ensemble des constantes physiques paraît surtout influencé par les relations d'homologie et d'analogie entre les substituants, les propriétés moléculaires déduites des mesures optiques (depuis l'ultra-violet jusqu'à l'onde hertzienne) semblent en plus avoir des relations étroites et d'un caractère tout à fait général avec la configuration spatiale des stéréoisomères éthyléniques.

a) Réfraction moléculaire. — Les deux couples que nous avons étudiés suivent la règle d'application générale énoncée par M. G. Chavanne : « Le pouvoir réfringent moléculaire a la valeur la plus élevée pour les stéréoisomères chez lesquels les deux atomes ou radicaux les plus électro-négatifs sont en trans (1). »

b) Polarisation électrique moléculaire. — Dans un travail récent publié par nous, en collaboration avec M. J. Errera (2), nous attirons l'attention sur l'intérêt que peut avoir la détermination des valeurs de p.i.s. et de la polarisation électrique moléculaire en vue de prévoir la configuration des couples d'isomères éthyléniques. Il semble que sauf dans le cas où les molécules ont un degré de symétrie élevé ($C^2H^2Cl^2.C^2H^2I^2$) nous retrouvons pour la polarisation électrique une règle analogue à celle énoncée pour les pouvoirs réfringents.

c) Spectres d'absorption dans l'ultra-violet. — L'étude quantitative des spectres d'absorption ultra-violet des corps préparés par nous, faite par Victor Henri et J. Errera (3), confirme que l'isomère ayant en trans les deux groupements ou atomes les plus électronégatifs absorbe toujours plus que l'isomère ayant ces éléments en cis; la différence entre les coefficients d'absorption s'accentuant avec l'augmentation de la fréquence; cette conclusion est à rapprocher des deux précédentes.

	Configuration	Rm_D	P	ε (λ = 2100)
C^2H^5-HC=CHBr....	C^2H^5 et Br en *trans*	27,89	63,0	1000
	C^2H^5 et Br en *cis*	27,79	58,4	660
CH^3-HC=CBr-CH^3..	CH^3 et Br en *trans*	27,85	66,2	700
	CH^3 et Br en *cis*	27,80	60,1	330

(Université de Bruxelles
Laboratoire de Chimie générale.)

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

(3) Victor Henri et J. Errera. *C. R.*, t. 181, p. 548. — Faisons remarquer une faute d'impression dans ce travail, il y a CH^3—HC=CHBr au lieu de CH^3-HC CBr-CH^3.

N° 74. — Isomérisation des oxydes d'éthylène. Étude comparative des capacités affinitaires et des aptitudes migratrices de quelques radicaux cycliques et acycliques; par **M. TIFFENEAU** et **M[lle] Jeanne LÉVY.**

(15.3.1926.)

L'isomérisation des oxydes d'éthylène en aldéhydes ou en cétones comporte deux phénomènes également importants : l'un consistant dans la rupture de l'une des liaisons de l'atome d'oxygène oxydique, l'autre consistant dans la migration de l'un des substituants fixés sur l'atome de carbone resté porteur de l'oxygène.

Les schémas ci-dessous qui s'appliquent à des oxydes d'éthylène symétriquement disubstitués permettent de se rendre compte du nombre (1) et de la nature des isomères susceptibles de se former, aussi bien dans le cas envisagé ici que dans le cas des oxydes d'éthylène mono- et plurisubstitués :

$$\begin{array}{c}R\\H\end{array}\!\!>C\text{—}C<\!\!\begin{array}{c}R'\\H\end{array}\ (\text{O}) \rightarrow \begin{array}{c}R\\H\end{array}\!\!>C\text{—}C(\text{O})<\!\!\begin{array}{c}R'\\H\end{array} \rightarrow \left\{\begin{array}{l}\begin{array}{c}R\\R'\end{array}\!\!>CH\text{-}CHO\\ R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R'\end{array}\right.$$

$$\begin{array}{c}R\\H\end{array}\!\!>C\text{—}C<\!\!\begin{array}{c}R'\\H\end{array}\ (\text{O}) \rightarrow \begin{array}{c}R\\H\end{array}\!\!>C(\text{O})\text{—}C<\!\!\begin{array}{c}R'\\H\end{array} \rightarrow \left\{\begin{array}{l}R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'\\ \begin{array}{c}R\\R'\end{array}\!\!>CH\text{-}CHO\end{array}\right.$$

L'examen de ces schémas nous montre que, par une identification rigoureuse du produit de la réaction, on peut établir d'une façon certaine si la rupture affecte l'une ou l'autre des liaisons de l'oxygène oxydique. Il nous montre également qu'avec des exemples convenablement choisis et en envisageant séparément ces deux phénomènes, on doit pouvoir formuler des conclusions intéressantes concernant l'influence exercée, pour chacun d'eux, par les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices des divers radicaux ou atomes substituants. L'étude distincte que nous allons faire de ces deux phénomènes nous montrera en effet que le premier dépend des capacités affinitaires des radicaux substituants, tandis que le second, tout au moins dans un certain nombre de cas, est en rapport avec les aptitudes migratrices de ces radicaux.

(1) Le nombre des isomères qui est de 3 dans le cas schématisé ici, et seulement de 2 quand R=R', peut atteindre 4 avec certains oxydes tri- et tétra-substitués.

I. — *Rupture de l'une des liaisons de l'oxygène. Étude des capacités affinitaires.*

Nous avons vu ci-dessus que cette rupture peut affecter, soit l'une, soit l'autre des liaisons (1). Or, si l'on admet que la liaison qui se rompt est la plus faible et que cette liaison plus faible résulte, comme on en connaît divers exemples, d'une capacité affinitaire plus grande des radicaux fixés sur l'atome de carbone intéressé, on peut en tirer des renseignements sur la valeur relative des capacités affinitaires des divers radicaux. Les exemples actuellement connus justifient pleinement cette manière de voir. La rupture oxydique des oxydes d'éthylène a toujours lieu du côté des substitutions les plus nombreuses ou à capacités affinitaires plus grandes. Le sens de cette rupture varie donc suivant le degré de substitution des oxydes envisagés.

a) *Oxydes d'éthylène monosubstitués.* — Sous l'action de la chaleur et plus ou moins péniblement selon qu'on opère avec ou sans catalyseurs, les oxydes d'éthylène monosubstitués R-CH-CH^2 s'isomé-

$$\begin{array}{c}\text{R-CH-CH}^2\\ \diagdown\;\diagup\\ \text{O}\end{array}$$

risent en aldéhydes R-CH^2-CHO et non en cétones R-CO-CH^3, aussi bien pour les oxydes cycliques (3) que pour les acycliques (Ipatieff). Il en résulte que la capacité affinitaire d'un radical carboné quelconque est toujours supérieure à celle d'un atome d'hydrogène.

b) *Oxydes d'éthylène dissymétriquement disubstitués.* Il en est de même, *à fortiori*, pour les oxydes d'éthylène dissymétriquement disubstitués RR'-C—CH^2 qui s'isomérisent en aldéhydes RR'-CH-CHO,

$$\begin{array}{c}\text{RR'-C—CH}^2\\ \diagdown\;\diagup\\ \text{O}\end{array}$$

soit avec catalyseur en série acyclique, soit sans catalyseurs et à la température d'ébullition en série cyclique (4) c'est-à-dire pour R = Ar.

Tous ces faits montrent, comme on le savait déjà, que la capacité affinitaire d'un radical carboné est supérieure à celle d'un atome d'hydrogène.

Mais c'est surtout l'étude des oxydes disubstitués symétriques et des oxydes polysubstitués qui présente à cet égard le plus grand intérêt, car l'étude de leur isomérisation va permettre de comparer entre eux les divers radicaux au point de vue de leurs capacités affinitaires.

(1) Ce n'est qu'exceptionnellement qu'on rencontre des cas où la rupture a lieu en partie sur une des liaisons et en partie sur l'autre; mais, dans ces cas (notamment pour l'oxyde de propylène), l'une des réactions l'emporte sur l'autre.

(2) Dans le cas des oxydes de propylène, il y a formation de petites quantités d'acétone, mais c'est le propanal qui est le produit prépondérant (Ipatieff, Léontowich, *D. ch. G.*, 1903, t. **39**, p. 2016).

(3) Tiffeneau et Fourneau, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1595.

(4) Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, 1905, t. **140**, p. 1458.

c) *Oxydes d'éthylène symétriquement disubstitués.* — Dans ce groupe, seuls nous intéressent les oxydes dont les deux substitutions sont différentes et, parmi eux, seulement ceux qui dérivent des composés à chaîne propylénique $Ar.CH{=}CHCH^3$ et qui sont parmi les mieux étudiés.

L'isomérisation de ces oxydes, qu'on réalise assez facilement par chauffage à la température d'ébullition, a lieu dans tous les cas d'après le schéma suivant (1) :

$$Ar\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}\text{-}CH^3 \longrightarrow Ar\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Il en résulte que les capacités affinitaires des radicaux cycliques l'emportent sur celle du radical méthyle. Ainsi se trouvent confirmés, par la méthode d'isomérisation des oxydes d'éthylène, les résultats fournis par d'autres méthodes.

Il était intéressant de chercher à comparer entre eux les divers radicaux cycliques en étudiant l'isomérisation des oxydes dérivés des composés stilbéniques $Ar\text{-}CH{=}CH\text{-}Ar'$. Cette étude risquait toutefois de conduire à un échec, car un essai préalable effectué sur l'oxyde de stilbène nous avait fourni à un résultat tout différent; sous l'action de la chaleur, cet oxyde subit en effet une rupture carbonée et se scinde en aldéhyde benzoïque et en stilbène (2) :

$$2C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}\text{-}C^6H^5 = 2C^6H^5CHO + C^6H^5\text{-}CH = CH\text{-}C^6H^5$$

Nous avons néanmoins entrepris l'étude de l'oxyde de *p*-méthoxystilbène et nous avons constaté que, par chauffage à son point d'ébullition, cet oxyde, différemment du précédent (3), subit la scission oxydique et se transforme en anisylacétophénone et non en phényl-*p*-méthoxyacétophénone $CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$:

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}\text{-}C^6H^5 \longrightarrow CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Nous nous proposons d'appliquer cette méthode à d'autres dérivés de manière à comparer au phényle les divers autres radicaux cycliques : naphtyle, diphényle, etc. dont la capacité affinitaire n'est pas encore suffisamment établie.

d) *Oxydes d'éthylène trisubstitués.* — En série acyclique, on ne

(1) Hoering, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3477. — Fourneau et Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, 1905, t. **141**, p. 662.

(2) Le stilbène provient probablement du dédoublement du radical benzylidénique $C^6H^5\text{-}CH{=}$.

(3) Cette différence de comportement doit sans doute être attribuée à la dissymétrie des substituants.

connaît guère qu'un exemple, celui de l'oxyde de triméthyléthylène qui se transforme en méthylisopropylcétone (Ipatieff, *loc. cit.*), c'est-à-dire avec rupture oxydique du côté le plus substitué :

$$(CH^3)_2C\overset{O}{—}C(H)(CH^3) \qquad (CH^3)_2C(O—)—C(—)(H)(CH^3) \qquad (CH^3)_2CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Cet unique exemple suffit à montrer que la capacité affinitaire d'un méthyle est, comme on le savait déjà, plus grande que celle d'un atome d'hydrogène.

En série cyclique, grâce aux études faites récemment dans notre laboratoire, les exemples sont suffisamment nombreux pour formuler quelques conclusions. Ces exemples s'appliquent principalement aux deux types d'oxydes ci-dessous :

$$\text{(I)}\quad Ar\text{-}CH\overset{O}{—}C(R)(R') \qquad \text{(II)}\quad R\text{-}CH\overset{O}{—}C(Ar)(Ar)$$

De ces deux groupes, seul le premier nous intéresse ici. En effet, dans le second la rupture a toujours lieu, comme on pouvait s'y attendre, du côté du carbone porteur des deux radicaux cycliques Ar (1) puisque déjà un seul de ces radicaux est suffisant pour provoquer la rupture de ce côté. Nous ne nous occuperons donc pas quant à présent de ces oxydes; nous les reprendrons un peu plus loin lorsqu'il s'agira de comparer les aptitudes migratrices du radical R et de l'atome d'hydrogène.

En ce qui concerne le premier groupe au contraire, l'expérience montre que la rupture se produit tantôt d'un côté tantôt de l'autre, suivant que l'on envisage pour R et R' des radicaux à forte ou à faible capacité affinitaire. C'est ainsi que dans deux cas étudiés par nous où Ar est un phényle ou un anisyle, mais où R et R' sont constitués l'un et l'autre par un méthyle, c'est-à-dire par un radical à forte capacité affinitaire, nous avons constaté que la rupture a lieu du côté du carbone porteur des deux méthyles; elle a pour conséquence la migration du radical Ar (2) :

$$Ar\text{-}CH\overset{O}{—}C(CH^3)_2 \rightarrow Ar\text{-}CH(O—)—C(—)(CH^3)_2 \rightarrow CHO\text{-}C(Ar)(CH^3)(CH^3)$$

(1) J. Lévy et Lagrave, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. **180**, p. 1032. Cette étude est actuellement poursuivie par M. Lagrave.

(2) Tiffeneau, Orékhoff et J. Lévy, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, t. **179**, p. 977.

On peut donc en conclure que la *capacité affinitaire de deux méthyles est supérieure à celle du radical aryle* augmentée de celle de l'atome d'hydrogène, et, à plus forte raison, supérieure à celle de ce radical considéré seul, que ce soit un phényle ou un anisyle.

Par contre, dans le cas de l'oxyde de dibenzylstyrolène, oxyde dans lequel R et R' de la formule I sont remplacés l'un et l'autre par un radical à faible capacité affinitaire comme le benzyle, la rupture a lieu sur le carbone porteur du radical aryle et elle est suivie de la migration nécessaire d'un benzyle :

$$\text{Ar-CH}\!-\!\text{C}(\text{C}^7\text{H}^7)_2 \;(\text{O}) \rightarrow \text{Ar-CH}\!-\!\text{C}(\text{C}^7\text{H}^7)_2 \;(\text{O}) \rightarrow \begin{matrix}\text{Ar}\\ \text{C}^7\text{H}^7\end{matrix}\!\!>\!\text{CH-CO-C}^7\text{H}^7$$

Cette réaction semble identique à celle qu'on obtient avec le glycol correspondant, lorsque celui-ci est soumis à l'action de SO^4H^2 concentré (1) :

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHOH-COH}\!<\!\begin{matrix}\text{CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5\\ \text{CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5\end{matrix} \qquad \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}\!-\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5\\ \text{CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5\end{matrix} \;(\text{O})$$

Il résulte de ces deux exemples que *la somme des capacités affinitaires de deux radicaux benzyles est inférieure à la capacité affinitaire d'un phényle* augmentée de celle d'un hydrogène.

Les exemples actuellement à l'étude montrent qu'entre les deux termes extrêmes choisis volontairement par nous, à savoir le méthyle et le benzyle qui ont, l'un la plus forte, l'autre la plus faible capacité affinitaire, il existe d'autres radicaux à capacité affinitaire intermédiaire pour lesquels la rupture de l'oxygène oxydique des oxydes d'éthylène trisubstitués a lieu tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, suivant la valeur relative des capacités affinitaires des radicaux en jeu.

Quant aux oxydes d'éthylène tétrasubstitués dont l'étude est à peine commencée, nous pensons que leur isomérisation permettra, comme celle des oxydes di- et trisubstitués, d'apporter certains ren-

(1) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 113. L'identité de mécanisme de ces réactions n'est pas absolument démontrée ; il se pourrait en effet que dans le cas du glycol il y ait, par départ de l'oxhydryle tertiaire, migration du phényle et obtention de l'aldéhyde trisubstituée qui s'isomériserait en cétone suivant le mécanisme récemment signalé par l'un de nous en commun avec M. Orékhoff (*C. R. Ac. Sc.*, 1926, t. 182, p. 67). Par contre avec l'oxyde d'éthylène correspondant dont l'isomérisation a été réalisée par la chaleur seule, une telle formation intermédiaire d'aldéhyde trisubstituée ne saurait être envisagée.

seignements concernant les capacités affinitaires, soit pour comparer deux radicaux R′ et R″ dans les oxydes :

```
RR′-C——C-RR″     ou     ArR′-C——C-ArR″
     \  /                     \  /
      O                        O
```

soit pour comparer les sommes des capacités affinitaires de quatre radicaux pris deux à deux, par exemple dans les oxydes suivants :

```
        Ar\         /CH3          CH3O-C6H5\         /C6H5
           >C——C<                           >C——C<
C6H5-CH2/    \  /   \CH3          C6H5-CH2/    \  /   \CH3
              O                                  O
```

II. — *Migration de l'un des radicaux ou atomes substituants. Études des aptitudes migratrices.*

Pour étudier systématiquement les aptitudes migratrices dans le groupe des oxydes d'éthylène, il importe de s'adresser à des oxydes dans lesquels la rupture oxydique ne puisse pas se produire du côté des radicaux qu'il s'agit de comparer. Il faut donc que les autres radicaux substituants soient de capacité affinitaire supérieure.

Deux cas peuvent se présenter suivant que l'on veut comparer entre eux deux radicaux quelconques ou simplement comparer un de ces radicaux à l'hydrogène. Dans le premier cas, si l'on veut, par exemple comparer entre eux des radicaux acycliques R et R′, on recourera aux oxydes tétrasubstitués contenant au moins un aryle comme dans le type A ci-dessous. De même, pour comparer un radical acyclique avec un aryle, il faudra recourir à des oxydes du type B :

```
     Ar\        /R                Ar\        /Ar
A.      >C——C<              B.       >C——C<
     R/   \  /  \R′               Ar/   \  /  \R
           O                              O
```

On voit que ces deux types d'oxydes d'éthylène sont l'un et l'autre des oxydes tétrasubstitués (1) ; or, leur étude est à peine ébauchée. Il n'est donc pas possible de savoir ce que donnera cette méthode pour la comparaison de deux radicaux au point de vue de leurs aptitudes migratrices. Nous laisserons donc de côté ce premier cas.

Reste le deuxième cas, celui dans lequel il s'agit de comparer un radical quelconque cyclique ou acyclique à l'hydrogène ; on devra

(1) On peut également, dans certains cas, recourir à des oxydes trisubstitués dérivant des carbures non saturés suivants Ar—CH = CRR′, mais à condition de choisir R et R′ parmi les radicaux à capacité affinitaire faible (benzyle, éthyle) de façon à ce que la rupture oxydique ait lieu du côté du carbone mono-substitué. Cette étude, qui présente certaines difficultés, a été entreprise actuellement sous notre direction par M. Tabart.

pour cette étude s'adresser à deux groupes différents d'oxydes suivant que le radical à comparer à H est cyclique ou acyclique.

Si ce radical est acyclique on pourra étudier les quatre types d'oxydes du groupe (I) ci-après dans lesquels, après la rupture oxydique, le carbone porteur de l'oxygène est substitué uniformément par R et par H.

(I) $(R)(R)C\text{—}C(R)(H)$ (—O—) ; $Ar\text{-}CH\text{—}C(R)(H)$ (—O—) ; $(Ar)(R)C\text{—}C(R)(H)$ (—O—) ; $(Ar)(Ar)C\text{—}C(R)(H)$ (—O—)

Si au contraire le radical est cyclique, on étudiera les quatre autres types suivants (II) dans lesquels, après la rupture oxydique, le carbone porteur de l'oxygène est substitué uniformément par Ar et par H.

(II) $(CH^3)(CH^3)C\text{—}C(Ar)(H)$ (—O—) ; $(Ar)(H)C\text{—}C(Ar)(H)$ (—O—)

$(Ar)(R)C\text{—}C(Ar)(H)$ (—O—) ; $(Ar)(Ar)C\text{—}C(Ar)(H)$ (—O—)

Parmi ces divers types, certains ont été suffisamment étudiés pour qu'on puisse discuter les résultats actuellement acquis. Nous les exposerons ci-après, non plus en envisageant successivement les divers oxydes di-, tri- et tétrasubstitués ainsi que nous l'avons fait plus haut pour l'étude des capacités affinitaires ; mais en examinant séparément chacun des deux groupes d'oxydes (I et II) formulés ci-dessus, c'est-à-dire en étudiant d'une part, les aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et des radicaux acycliques, et en effectuant d'autre part la même comparaison concernant l'hydrogène et les radicaux cycliques.

a) *Aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et des radicaux cycliques.* — L'étude de l'isomérisation de divers oxydes d'éthylène appartenant au groupe I a montré que lorsqu'un hydrogène et un radical acyclique (notamment un méthyle) sont placés sur un même atome de carbone et que l'un deux doit nécessairement émigrer, c'est toujours l'hydrogène qui l'emporte sur le radical acyclique. Dans les 3 cas ci-dessus où R est un CH^3 la migration de l'hydrogène est exclusive :

$(CH^3)(CH^3)C\text{—}C(H)(CH^3)$ (—O—)

Oxyde de méthyl-2-butène-2.3 (1).

$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CH^3$ (—O—)

Oxyde de phényl-1-propylène-1.2 (2).

$(C^6H^5)(C^6H^5)C\text{—}CH\text{-}CH^3$ (—O—)

Oxyde de diphényl-1.1-propylène-1.2 (3).

(1) Ipatieff, *loc. cit.*
(2) Fourneau et Tiffeneau, *loc. cit.*
(3) J. Lévy et R. Lagrave, *loc. cit.*

La même constatation avait été faite antérieurement dans de nombreux cas de déshydratation des α-glycols bisecondaires ; cette déshydratation conduit en effet non pas à des aldéhydes par migration de R ou de R', mais à des cétones par migration d'un atome d'hydrogène :

$$R\text{-}CH\,|\,OH\,|\text{-}CH\,O\,|\,H\,|\text{-}CH^3 \xrightarrow{-H^2O} R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Il en est de même avec les α-glycols correspondants aux oxydes d'éthylène cités ci-dessus (1) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C\,|\,OH\,|\text{-}CH\,O\,|\,H\,|\text{-}CH^3$$

Méthyl-2-butanediol-2.3 (2).

$$C^6H^5\text{-}CH\,|\,OH\,|\text{-}CH\,O\,|\,H\,|\text{-}CH^3$$

Phényl-1-propanediol-1.2 (3).

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!> C\,|\,OH\,|\text{-}CH\,O\,|\,H\,|\text{-}CH^3$$

Diphényl-1-propanediol-1.2 (4).

Tous ces faits montrent que les aptitudes migratrices de l'atome d'hydrogène l'emportent sur celles du radical méthyle. Quant aux radicaux autres que le méthyle, c'est seulement depuis un an ou deux que l'on a tenté de les étudier systématiquement (5). On sait notamment que l'éthyle possède des aptitudes migratrices qui se rapprochent de celles de l'hydrogène, mais sans pouvoir l'égaler (6) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!> C\text{-}CHO \longleftarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!> C \overset{O}{\text{——}} C \!\!< \begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CO\text{-}C^2H^5$$

On obtient en effet les deux produits formulés ci-dessus mais avec prépondérance du composé cétonique, c'est-à-dire avec prépondérance de la migration de l'hydrogène.

(1) Il est vrai que dans ce cas, l'on admet (sans aucune preuve d'ailleurs) la formation intermédiaire d'alcools vinyliques $R\text{-}C(OH)=CH\text{-}CH^3$ qui ne peuvent s'isomériser autrement que par migration d'hydrogène.

(2) Eltekow, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **10**, p. 207.

(3) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, t. **10**, p. 345.

(4) Stoermer, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2302. — M. Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 1207.

(5) L'étude récente du propyle faite par M. Lagrave montre que ce radical se comporte comme le méthyle.

(6) J. Lévy et Lagrave, *loc. cit.* Dans le cas de la méthoxyhydrobenzoïne, il y a également migration phénylique avec formation d'aldéhyde anisylacétique ; mais on obtient aussi de la méthoxydésoxybenzoïque soit par déshydratation vinylique, soit par migration de l'hydrogène.

Il resterait à examiner des radicaux à très faible capacité affinitaire comme le benzyle; cette étude est en cours, mais dès à présent nous pouvons conclure qu'en général *les aptitudes migratrices de l'hydrogène l'emportent sur celles des radicaux acycliques, parfois même d'une manière exclusive.*

b) *Aptitudes migratrices comparées de l'hydrogène et des radicaux cycliques.* — Jusqu'ici, c'est seulement par la déshydratation sulfurique des glycols, ou encore par enlèvement de HI aux iodhydrines correspondantes, qu'on a pu étudier les aptitudes migratrices comparées de H et des radicaux cycliques. Les résultats ont toujours été concordants, et la prédominance migratrice du radical phényle est si générale qu'on a pu donner aux réactions qui donnent lieu à cette migration le nom de transpositions phényliques :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{C}}H\text{-}C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CHO$$

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}\text{-}\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{C}}H\text{-}C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO \quad (1)$$

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CHI\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^5(CH^3)CH\text{-}CHO \quad (2)$$

Dans tous les cas, la prédominance migratrice du phényle est exclusive. Un seul cas semblait faire exception, celui du triphénylglycol qui, par déshydratation se transforme en triphényléthanone, comme s'il y avait migration de H et non de C^6H^5 :

$$(C^6H^5)^2\text{-}C\,\vdots OH\vdots\text{-}CHO\vdots H\vdots\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-H^2O} (C^6H^5)^2\text{-}\underset{|}{C}\text{—}\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{C}}H\text{-}C^6H^5$$

$$(C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Mais Daniloff (3) a montré récemment que dans cette déshydratation sulfurique, il y a production, à côté de la triphényléthanone, de quantités assez variables d'aldéhyde triphénylacétique (migration du C^6H^5), et que la triphényléthanone formée provient proba-

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1900, t. 16, p. 237.
(2) TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 10, p. 334.
(3) DANILOFF, *Journ. Soc. chim. R.*, 1917, t. 49, p. 282; 1919, t. 51, p. 97.

blement de cette aldéhyde, car SO^4H^2 transforme en effet celle-ci en triphéuyléthanone :

$$(C^6H^5)^2\text{-}C\,\vdots OH\vdots\text{-}CHO\vdots H\vdots\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-\,H^2O} \begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}{>}C\text{—}CHO$$

$$(C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

C'est seulement en étudiant la déshydratatlon par la chaleur seule que l'on pourrait tirer une conclusion sûre ; encore ne serait-il pas possible d'exclure l'hypothèse de la déshydratation vinylique (voir nos mémoires antérieurs).

L'étude de l'isomérisation des oxydes d'éthylène présente à cet égard un grand avantage; elle exclut à la fois la migration secondaire découverte par Daniloff et la formation intermédiaire d'alcool vinylique. Nous l'avons entreprise avec trois types d'oxydes pris parmi les quatre du groupe II. Les résultats fournis par leur isomérisation, sous la seule action de la chaleur, sont diamétralement opposés sulvant qu'il s'agit du premier type ou des deux autres étudiés par nous.

Avec le *premier type*, notamment avec les oxydes de diméthylstyrolène et le diméthylméthoxystyrolène, il y a migration exclusive du radical aromatique qui l'emporte ainsi nettement sur l'hydrogène :

$$Ar\text{-}CH\text{—}C{<}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\ (\text{pont }O) \rightarrow Ar\text{-}CH\text{—}C{<}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\ (O\text{—}) \rightarrow CHO\text{-}C{\lessgtr}\begin{matrix} Ar \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Avec les *deux autres types* (1), il y a migration exclusive de l'hydrogène, soit qu'on s'adresse à un oxyde disubstitué tel que l'oxyde de *p*-méthoxystilbène qui sera décrit plus loin :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^5\ (\text{pont }O) \rightarrow CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

soit qu'on s'adresse, comme l'a fait l'un de nos collaborateurs, M. Lagrave, à un oxyde trisubstitué tel que l'oxyde de triphényléthylène :

$$(C^6H^5)^2\text{-}C\text{——}CH\text{-}C^6H^5\ (\text{pont }O) \rightarrow (C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

On est donc amené à conclure que les aptitudes migratrices du

(1) Il en sera vraisemblablement de même avec le 3e type actuellement à l'étude.

radical phényle et de l'atome d'hydrogène ne sont pas rigoureusement invariables. Suivant les conditions de structure ou de substitution, l'une peut d'une manière exclusive l'emporter sur l'autre et vice versa.

Les résultats présentement acquis sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse tirer des conclusions définitives sur les conditions qui régissent ce phénomène ; mais il convient néanmoins de souligner ce fait que la migration du phényle est exclusive lorsque le carbone sur lequel le groupe ou l'élément migrateur vient se fixer n'est substitué que par un ou deux radicaux acycliques ; par contre, lorsque ce carbone est substitué par un radical cyclique ou mieux par deux radicaux cycliques, c'est la migration de l'hydrogène qui l'emporte d'une manière exclusive sur le radical aryle.

Ces conclusions ne doivent être considérées que comme provisoires et les faits actuellement à l'étude permettront bientôt de voir si elles peuvent être généralisées.

Mais il est dès maintenant une *constatation importante* qu'il convient de faire concernant les *aptitudes migratrices* observées au cours des deux sortes de réactions transpositrices étudiées ici à savoir l'isomérisation des oxydes et la déshydratation des α-glycols.

Tandis qu'en *général* ces réactions paraissent suivre une marche identique et donner lieu aux mêmes migrations, il en est *quelques-unes* qui conduisent aux deux types de migrations opposées, l'un dans lequel H l'emporte sur C^6H^5, l'autre dans lequel c'est au contraire C^6H^5 qui l'emporte ou qui est prépondérant :

$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}C(H)(C^6H^5)$, avec O pontant les deux carbones

Migration exclusive de H.

$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$

Migration égale de H et de C^6H^5.

$(C^6H^5)_2C\text{—}CH\text{-}C^6H^5$, avec O pontant les deux carbones

Migration exclusive de H.

$(C^6H^5)_2COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$

Migration égale de C^6H^5 et de H (1).

Si nous ne tenons pas compte de la migration de H, dans le cas des α-glycols, nous voyons que les deux réactions fonctionnent d'une manière absolument différente.

On peut dès lors se demander si ces deux types de réactions s'effectuent suivant la même modalité notamment en passant par le même type intermédiaire adopté depuis longtemps par nous :

$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^5$ (avec | sous CH, et | O | sous CH)

$(C^6H^5)_2C\text{—}CH\text{-}C^6H^5$ (avec | sous C, et | O | sous CH)

(1) Dans le cas du triphénylglycol cette migration n'a peut-être pas même lieu puisqu'il se pourrait qu'elle ne soit qu'apparente et que la formation de triphényléthanone résulte de l'action de SO^4H^2 sur la triphénylacétaldéhyde.

Il ne sera possible de répondre à cette question que lorsque de nouveaux faits auront été apportés et surtout lorsque la déshydratation des α-glycols envisagés aura été effectuée, non plus par l'acide sulfurique concentré ou dilué, mais simplement par l'action de la chaleur.

Bornons-nous à constater pour terminer que si l'étude des oxydes d'éthylène a confirmé pleinement les notions jusqu'ici acquises concernant les *capacités affinitaires* des divers radicaux, elle a apporté, dans l'étude des *aptitudes migratrices*, des faits nouveaux importants qui, pour la plupart, concordent avec les faits connus déjà, mais qui, pour un petit nombre paraissent absolument anormaux et viennent compliquer cette question déjà très complexe (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oxyde de méthyl-2-phényl-1-propène.

$$C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\text{-}C}\!\!\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$$

Cet oxyde a été obtenu par MM. Tiffeneau et Orékhoff (2), par action de la potasse sèche sur l'iodhydrine du méthyl-2-phényl-1-propanediol-1.2. A côté de l'oxyde, les auteurs ont isolé la phényl-2-butanone-3. Sa préparation est donc assez laborieuse puisqu'il est nécessaire, pour l'obtenir pur, de le séparer du produit cétonique qui bout à 210° alors que l'oxyde distille à 196-197°. Il faut transformer la cétone en un de ses dérivés cristallisés (semicarbazone ou oxime) et séparer l'oxyde liquide du composé solide.

Pour obtenir un oxyde rigoureusement pur en vue de l'étude de son isomérisation, nous avons eu recours à la méthode d'oxydation de M. Prilesjaieff (3) et nous avons parfaitement réussi à oxyder le méthyl-2-phényl-1-propène. Les rendements sont quantitatifs. Le produit obtenu distille à point fixe et ne contient aucun composé aldéhydique ou cétonique.

Chauffé à sa température d'ébullition à la pression de 760 mm., cet oxyde s'isomérise. Il donne un produit aldéhydique que nous avons identifié avec le phénylméthylpropanal déjà connu.

L'isomérisation peut donc être formulée comme suit :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\text{-}C}\!\!\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} \longrightarrow C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{|}}{CH}\text{-}\overset{\downarrow}{C}\!\!\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} \longrightarrow \begin{smallmatrix} C^6H^5 \diagdown \\ CH^3 - \\ CH^3 \diagup \end{smallmatrix}\!C\text{-}CHO$$

La rupture de l'oxygène oxydique a donc eu lieu du côté du carbone porteur des deux méthyles et il s'ensuit que la capacité

(1) Voir rapport 2e Conférence SOLVAY. Paris, Gauthier-Villars, 1925.
(2) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 809.
(3) PRILESJAIEFF, *J. Soc. Ch. Russe*, 1910, t. **42**, p. 1395.

affinitaire de ces deux radicaux l'emporte sur celle du phényle et de l'hydrogène.

Ce mode de rupture, par la chaleur, permet de supposer que dans l'action de la potasse sèche sur l'iodhydrine (voir ci-dessus) la phényl-butanone formée ne provient pas d'une isomérisation de l'oxyde mais probablement d'une élimination de III avec réalisation de la structure intermédiaire suivante :

$$C^6H^5-CH-C\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$
(avec O lié au carbone, et une flèche indiquant la migration)

Méthyl-2-phényl-1-propène. — Ce carbure (1) s'obtient par déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant, le phényl-1-méthyl-2-propanol $C^6H^5CH^2.C(OH)(CH^3)^2$ obtenu lui-même par action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'éther phénylacétique. Il distille à 180-182°.

Oxyde du méthyl-2-phényl-1-propène. $C^{10}H^{12}O$. — Nous avons préparé cet oxyde en faisant agir sur le méthyl-2-phényl-1-propène, l'acide perbenzoïque en solution chloroformique (2). 10 gr. de méthyl-2-phényl-1-propène sont dissous dans 20 cc. de chloroforme. On ajoute peu à peu et en refroidissant une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant la quantité théorique d'acide perbenzoïque nécessaire à l'oxydation. On peut suivre la vitesse de la réaction en titrant l'acide perbenzoïque non décomposé. Pour effectuer ce dosage on ajoute à une quantité déterminée de solution chloroformique, une solution aqueuse d'iodure de potassium et quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. L'iode mis en liberté est dosé par une solution d'hyposulfite décinormale.

L'oxydation des 10 gr. de carbure est tout à fait terminée après quelques heures de contact avec la quantité d'acide perbenzoïque théoriquement nécessaire. On neutralise alors le mélange par de la soude au 1/10. Le chloroforme est décanté, lavé, séché, puis distillé au bain-marie. Le résidu est distillé sous la pression de 760 mm. Il distille à 196-197° et a pour densité 0,948. Ce produit possède les mêmes constantes physiques que le produit décrit précédemment, mais il est entièrement dépourvu de traces de produit cétonique ou aldéhydique.

Isomérisation de l'oxyde de méthylstyrolène. — Pour isomériser 4 gr. de ce produit, il est nécessaire de le chauffer pendant 15 minutes avec de la terre d'infusoires. Le produit ainsi chauffé distille à 206-210°. Le distillat se combine au chlorhydrate de semicarbazide, donne de fines aiguilles qui cristallisées dans l'alcool, fondent à 176-177° et ont été identifiées avec la semicarbazone du phényl-1-méthyl-1-propanal $C^6H^5(CH^3)^2.C.CHO$ préparé par déshydratation du phényldiméthylglycol par l'acide sulfurique au 1/5 (3).

(1) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit*

(2) Jeanne LÉVY et LAGRAVE, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 38, p. 1597.

(3) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Phys. et Chim.* (8), t. 16, p. 237.

II. — *Oxyde diéthylénique correspondant au diméthylphénylglycol.*

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{—}C(CH^3)_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O \qquad\; O \\ \quad | \qquad\quad | \\ (CH^3)_2C\text{——}CH\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

Cet oxyde diéthylénique (1) se forme par action de l'acide sulfurique dilué sur le diméthylphénylglycol, en même temps que le phénylméthylpropanal.

Distillé en présence de ponce sulfurique, cet oxyde se transforme en aldéhyde phényldiméthylacétique, comme nous l'avons déjà montré. La même isomérisation a lieu en l'absence de tout agent acide. L'oxyde distille à 220-230° et le distillat se combine à la semicarbazide pour donner une semicarbazone fusible à 176-177°, identique à la semicarbazone de l'aldéhyde phénylméthyl propanoïque. La rupture a donc lieu, ici également, sur le carbone porteur des deux méthyles.

III. — *Oxyde du méthyl-2-anisyl-1-propène-1.2.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}C(CH^3)_2 \quad (\text{CH et C liés par } O)$$

Cet oxyde préparé à partir du composé éthylénique correspondant s'isomérise très facilement en donnant le méthyl-1-anisyl-1-propanal $CH^3O.C^6H^4(CH^3)^2.C.CHO$ par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone porteur des deux méthyles.

Pour identifier le produit de la réaction, nous avons préparé les produits d'isomérisation que la théorie laissait prévoir, c'est-à-dire la méthyl-2-anisyl-1-propanone-1 : $CH^3O.C^6H^4.COCH.(CH^3)^2$, la méthyl-1-anisyl-1-propanone-2 : $CH^3OC^6H^4(CH^3).CH.CO.CH^3$ et le méthyl-2-anisyl-2-propanal $CH^3O.C^6H^4(CH^3)^2.C.CHO$.

Tous ces produits se combinent au chlorhydrate de semicarbazide, donnent des semicarbazones bien cristallisées qui permettent de les distinguer les uns des autres par leurs points de fusion différents et leurs solubilités diverses dans les solvants habituellement employés.

Méthyl-2-anisyl-1-propanol-1. $CH^3O.C^6H^4.CHOH.CH(CH^3)^2$. Cet alcool est obtenu par action du bromure de magnésium isopropyle sur l'aldéhyde anisique. Distillé même sous un vide de 10 à 12 mm. il se déshydrate en donnant naissance au méthyl-2-anisyl-1 propène.

Méthyl-2-anisyl-1-propène-1.2 (2). $CH^3O.C^6H^4.CH{=}C(CH^3)^2$. On l'obtient par distillation de l'alcool ci-dessus. Il distille à 230-232° sous

(1) J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **19**, p. 878.

(2) Perkin, *Chem. Soc.*, t. 37, p. 145. — Klages, *D. ch. G.*, t. **37**, p. 4000. — Le Brazidec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 255.

760 mm. Il fixe la quantité théorique de brome nécessaire à la formation d'un dérivé dibromé qui reste huileux. Traité par l'acide acétique et le nitrite de soude, il donne un nitrosite bien cristallisé qui a pour point de fusion instantané 157-159°.

Oxyde du méthyl-2-anisyl-1-propène-1.2 ($C^{11}H^{14}O^2$). — On dissout 10 gr. de méthyl-2-anisyl-1-propène dans 20 cc. de chloroforme, on ajoute peu à peu et en refroidissant 160 cc. d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque, pouvant mettre en liberté 1gr,12 d'oxygène (un léger excès par rapport à l'oxygène nécessaire théoriquement). La réaction est assez rapide; elle est complètement terminée après quelques heures de contact. La solution chloroformique est neutralisée par de la soude au 1/10. Le chloroforme séché sur du chlorure de Ca est distillé. Le résidu ne donne avec le chlorhydrate de semicarbazide aucune combinaison cristalline. Rectifié dans le vide, il distille à 150-160° sous 30 mm. Sa densité à 0° = 1,042.

Isomérisation. — L'oxyde ci-dessus est distillé à la pression de 760 mm. Le distillat est une huile incolore à odeur d'anis qui passe entre 260 et 265°. Cette huile est traitée par une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide. Peu à peu de fines aiguilles se déposent qui cristallisent dans l'alcool bouillant et fondent à 183-184°. Ce produit est nettement différent des semicarbazones obtenues à partir de la méthyl-2-anisyl-1-propanone-2 et de la méthyl-1-anisyl-1-propanone-2 décrites ci-dessous.

Ces aiguilles mélangées à la semicarbazone du produit de déshydratation de l'anisyldiméthylglycol (voir ci-dessous) fondent à 183-184°, ce qui affirme l'identité de ces deux produits.

L'oxyde du méthyl-2-anisyl-1-propène s'isomérise donc sous l'influence de la chaleur en donnant par migration du radical anisyle l'aldéhyde correspondante.

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} \text{ (pont O entre CH et C)} \longrightarrow CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} \text{ (O sur CH; migration de l'anisyle vers C)}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH^3O\text{-}C^6H^4\diagdown\\ CH^3\text{—}\\ CH^3\diagup\end{matrix}C\text{-}CHO$$

Anisyl diméthylglycol. Syn : méthyl-2-anisyl-1-propanediol-1.2

$CH^3O.C^6H^4.CHOH.COH.(CH^3)^2$.

Ce glycol $C^{11}H^{16}O^3$ a été préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur l'anisylglycolate d'éthyle.

Préparation. — A une solution éthérée d'iodure de magnésium méthyle préparée avec 13gr,5 de magnésium et 90 gr. d'iodure de méthyle, on ajoute 30 gr. d'anisylglycolate d'éthyle dissous dans leur volume d'éther. Puis on chauffe au bain-marie pendant 1 heure. Le produit de la réaction est alors décomposé à la façon habituelle par la glace et l'acide sulfurique au 1/5, puis épuisé à l'éther,

Les éthers sont lavés au bisulfite pour éliminer les dernières

traces d'iode, puis séchés sur du sulfate de soude anhydre et distillés. Le résidu distille à 180-190° sous 20 mm.

Déshydratation par l'acide sulfurique à 50 0/0. — 5 gr. de glycol sont chauffés une heure et demie à reflux avec 100 cc. d'acide sulfurique au demi. Le produit isolé après épuisement à l'éther distille à 260-265°. On le traite par une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide ; il se dépose bientôt de fines aiguilles qui cristallisent dans l'alcool bouillant et fondent à 184°. Elles sont identiques à la semicarbazone du produit d'isomérisation de l'oxyde de méthyl-2-anisyl-1-propène par la chaleur.

Déshydratation du glycol par la chaleur. — L'anisyl-diméthylglycol distille à 300° à la pression atmosphérique, avec perte d'eau, en donnant un produit combinable à la semicarbazide, qui fond à 183-184° et qui a été identifié avec la semicarbazide de l'aldéhyde méthylanisylpropanoïque.

Méthyl-2-anisyl-1-propanone-1. $CH^3O.C^6H^4.CO.CH.(CH^3)^2$.

Préparation. — Cette cétone est préparée par oxydation du méthyl-1-anisyl-2-propanol. Cet alcool dont la préparation est décrite plus haut (action de l'iodure de Mg isopropyle sur l'aldéhyde anisique) se déshydrate par distillation dans le vide, aussi est-il préférable d'opérer l'oxydation de cet alcool sur le produit brut obtenu après la décomposition du complexe magnésien.

A 18 gr. d'alcool dissous dans l'acide acétique, on ajoute peu à peu 66 cm. d'une solution à 10 0/0 d'anhydride chromique dans l'acide acétique. Le dégagement de chaleur est assez fort. Quand la totalité d'acide chromique est ajoutée, on chauffe le tout au bain-marie pendant une heure et demie. Le produit de la réaction est étendu d'eau, épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de Na sont lavés à l'eau, séchés et distillés. Le résidu est séparé par distillation en deux parties :

La première partie passe de 260-270°, et n'est que peu abondante.

La seconde portion distille entre 270 et 280°. Ce produit additionné d'une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide laisse déposer une semicarbazone bien cristallisée, fusible à 212-213° après une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Oxime. — Par action d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude, la méthyl-2-anisyl-1-propanone fournit une oxime huileuse.

Méthyl-1-anisyl-1-propanone-2. $CH^3O.C^6H^4.(CH^3).CH\ CO.CH^3$.

Cette cétone s'obtient par action de la potasse sèche sur l'iodhydrite dérivé de l'anisyl-méthylpropène. Celle-ci, comme celle dérivée du diméthylstyrolène (1), donne par élimination de HI et migration du radical méthyle la méthyl-1-anisyl-1-propane-2 (transposition semipinacolique).

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 809.

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHI\text{-}COH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \xrightarrow{-HI} CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}C\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

(O, avec migration indiquée par la flèche)

$$\rightarrow \begin{matrix}CH^3O\text{-}C^6H^4\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Iodhydrine dérivée du méthyl-2-anisyl-1-propène. $C^{11}H^{15}O^2I$ à 35 gr. de carbure éthylénique dissous dans de l'éther humide, additionné de 24 gr. d'oxyde jaune de mercure, on ajoute peu à peu 55 gr. d'iode finement pulvérisé. La réaction s'amorce quelques instants et se continue rapidement avec un échauffement de la masse sitôt que la première fraction est décolorée. On continue les additions d'iode plus ou moins rapidement, en évitant un trop grand dégagement de chaleur. Quand la quantité théorique d'iode a été ajoutée, on décante l'éther de la masse de biiodure de mercure formé. On lave ce biiodure plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est agitée avec 10 cc. d'une solution aqueuse équimoléculaire d'iodure de potassium destinée à éliminer le biiodure de mercure dissous. On lave ensuite les éthers au bisulfite de soude pour enlever les dernières traces d'iode.

On a ainsi l'iodhydrine du méthyl-1-anisyl-1-propène en solution éthérée.

Action de la potasse sèche sur cette iodhydrine. — On ajoute peu à peu et en refroidissant 27 gr. de potasse sèche très finement pulvérisée à la solution éthérée précédente préalablement séchée par agitation avec un mélange de sulfate de soude anhydre et de chlorure de Ca. On laisse le tout en contact pendant 48 heures. Puis on filtre la solution éthérée et l'on évapore les éthers. Le résidu distille entre 140 et 150° sous 20 mm. Le distillat, huile incolore à odeur d'anis donne la semicarbazone de la méthyl-1-anisyl-1-propanone-2 fusible à 159-160°.

Ce dérivé cristallisé est différent des semicarbazones du méthyl-1-anisyl-1-propanal $CH^3O.C^6H^4(CH^3)^2.CHCHO$ et de la méthyl-2-anisyl-1-propanone-1 $CH^3O.C^6H^4.CO.CH(CH^3)^2$.

IV. — *Oxyde du diphényl-1.3-benzyl-2-propène-1.2.*
Syn. Oxyde de dibenzylstyrolène.

$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}$$
(pont O entre les deux CH)

Cet oxyde $C^{22}H^{21}O$ est obtenu par action de l'acide perbenzoïque sur le diphényl-1.3-benzyl-2-propène.

Cet oxyde s'isomérise par chauffage à 330° et se transforme en un produit cristallisé fusible à 75° qui a été identifié à la triphényl-1.2.4-butanone-3 $C^6H^5(C^6H^5.CH^2).CH.CO.CH^2.C^6H^5$ (1).

(1) A. ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 113.

L'isomérisation se produit par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le moins substitué et migration du radical benzyle suivant le schéma :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH\text{—}C}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH^2\text{-}C^6H^5\\ \diagdown CH^2\text{-}C^6H^5\end{array} \rightarrow C^6H^5\text{-}\overset{\downarrow}{C}H\text{—}C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH^2\text{-}C^6H^5\\ \diagdown CH^2\text{-}C^6H^5\end{array}\ (O)$$

$$\rightarrow \begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CH^2\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{array}\!\!CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Diphényl-1.3-benzyl-2-propène-1.2. — Ce carbure (1) a déjà été préparé par déshydratation du tribenzylcarbinol par le chlorure d'acétyle. Il bout à 231-232° sous 11 mm. et donne un dibromure fusible à 128-129°. Nous avons répété cette préparation, nous avons également obtenu ce produit par déshydratation du diphényl-1.3-benzyl-2-propanol-2 $(C^6H^5.CH^2)^2.CHOH.CH^2.C^6H^5$. Le produit éthylénique obtenu distille à 241-245° sous 20 mm. et cristallise après refroidissement. Il fond à 29-30°.

Phényl-1.3-benzyl-2-propanol-2. — Cet alcool est obtenu par action du bromure de Mg phényle sur l'aldéhyde dibenzylacétique préparée elle-même par la méthode de M. Sommelet.

On ajoute 12 gr. d'aldéhyde dibenzylacétique dissous dans leur volume d'éther à une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparé avec 2gr,7 de Mg et 18 gr. de bromure de phényle. Après décomposition du complexe formé par la glace et l'acide sulfurique concentré, on épuise le produit à l'éther. Les éthers sont évaporés et le résidu distillé dans le vide.

Le diphénylbenzylpropanol distille à 230-240° sous 30 mm. C'est un produit visqueux qui n'a pas cristallisé.

Oxyde de diphényl-1.3-benzyl-2-propène-1.2. — A 12 gr. de carbure dissous dans 30 cc. de chloroforme, nous avons ajouté peu à peu une solution d'acide perbenzoïque contenant 0gr,75 d'oxygène actif chloroformique, c'est-à-dire un petit excès sur la quantité théoriquement nécessaire (0gr,67). Des dosages successifs de l'oxygène nous ont permis de suivre la marche de l'oxydation qui se trouve terminée après 24 heures de contact. La solution chloroformique est neutralisée par la soude au 1/10. Le chloroforme séché est distillé. Le résidu distille à 240-245° sous 36 mm. C'est un liquide épais, incolore.

Isomérisation. — Cet oxyde distille vers 325-330°. Le distillat rougeâtre cristallise par refroidissement ; purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, il fond vers 75-76° et se trouve identique à la triphényl-1.2.4-butanone-3 $C^6H^5CH^2(C^6H^5)CH.CO.CH^2.C^6H^5$. Cette cétone a été préparée par déshydratation de diphényl-1.3-benzyl-2-propanediol-2.3 $C^6H^5.CHOH.COH.(CH^2.C^6H^5)^2$ (2).

Les deux produits ont été comparés directement. Un mélange de ces deux corps fond à 75-76°.

(1) Rebecca GRINBERG, *Thèse Université*, Grenoble, 1914.
(2) M. ORÉKHOFF, *loc. cit.*

Nous avons de même préparé la dibenzylacétophénone $C^6H^5.CO.CH(CH^2.C^6H^5)^2$ (1) qui est fusible à 78°. Cette dernière cétone est différente du produit d'isomérisation de l'oxyde. Le point de fusion du mélange est notablement plus bas que celui des corps purs.

V. — *Oxyde de diphényl-1.2-éthylène. Syn : Oxyde de stilbène.*

$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^5 \quad (\text{pont } O)$$

Cet oxyde a déjà été obtenu par Rabe et Halleusleben (2) dans la décomposition par la chaleur de l'hydrate de diphényl-1.2-oxyéthyltriméthylammonium $C^6H^5.CHOH.CH(C^6H^5).N(CH^3)^3OH$.

Nous l'avons préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le stilbène; on obtient ainsi un produit solide qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 69-70° (3).

Cet oxyde distille dans le vide sans s'isomériser ou se décomposer. Distillé à la pression ordinaire, il ne donne pas les produits d'isomérisation que l'on pouvait attendre. Le distillat cristallise partiellement. Les cristaux isolés ont été identifiés au stilbène (F. 124°) ; la partie huileuse est formée d'aldéhyde benzoïque caractérisée par son odeur, sa combinaison bisulfitique et sa semicarbazone (F. 223-224°).

On peut donc admettre que l'oxyde de stilbène se scinde d'après la formule suivante :

$$2C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^5 \ (\text{pont } O) = C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}CHO$$

La rupture de l'oxygène oxydique est donc accompagnée d'une rupture de la liaison entre les deux carbones sur lesquels est fixé l'oxygène.

VI. — *Oxyde de phényl-1-anisyl-2-éthylène.*
Syn : Oxyde de méthoxystilbène.

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^5 \quad (\text{pont } O)$$

Cet oxyde $C^{15}H^{14}O$ a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le phényl-1-anisyl-2-éthylène (4), obtenu lui-même par déshydratation de phényl-1-anisyl-2-éthanol (5) fusible à 65°.

Mode opératoire. — 10 gr. de phényl-1-anisyl-2-éthylène sont dissous dans 50 cc. de chloroforme. A cette solution, on ajoute peu à peu une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant la

(1) Nef, *Ann. Lieb.*, t. **310**, p. 322; Haller et Bauer, *C. R.*, t. **145**, p. 5.
(2) Rabe et Hallensleben, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 884.
(3) L'oxydation du stilbène par l'acide perbenzoïque se fait très lentement ; il est préférable d'employer une solution chloroformique concentrée d'acide perbenzoïque et de mettre en contact le stilbène avec un excès d'acide perbenzoïque.
(4) Hell, *D. ch. G.* 1904, t. **37**, p. 457.
(5) A. Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1415.

quantité théorique nécessaire à l'oxydation complète. Celle-ci exige pour être achevée environ 48 heures. On s'assure par un dosage que les 10 gr. de carbure ont été oxydés. On neutralise le mélange avec de la soude au 1/10. On sèche le chloroforme, puis on le distille. On ajoute au résidu un volume égal d'éther de pétrole. Après quelques minutes, des cristaux apparaissent qui sont fusibles à 118-119°.

Analyse. — Subst., 0gr,143; CO^2, 0,4125; H^2O, 0,081. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$: C 0/0, 79,64; H 0/0, 6,15. — Trouvé : C 0/0, 78,67; H 0/0, 6,29.

Isomérisation. — Dans un petit ballon à tubulure latérale, on introduit 5 gr. d'oxyde et on chauffe progressivement jusqu'à ce que le produit distille à la pression ordinaire. Le distillat cristallise par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool à 95°, il fond à 97-98°. Nous l'avons identifié avec l'anisyl-acétophénone (1), $CH^3O.C^6H^4.CH^2.CO\ C^6H^5$. Aucun autre produit n'a pu être isolé.

Les autres isomères que la théorie laissait prévoir, à savoir l'aldéhyde anisylphénylacétique $CH^3OC^6H^4(C^6H^5).CH.CHO$ et l'anisylbenzylcétone $CH^3O.C^6H^4.CO.CH^2.C^6H^5$ ont déjà été décrits et sont nettement différents du produit d'isomérisation ci-dessus. L'aldéhyde anisylphénylacétique (2) est un liquide huileux, sa semicarbazone est fusible à 127-128°. L'anisyl-benzylcétone (3) est un produit cristallisé qui fond à 74-75°.

L'isomérisation de l'oxyde de phényl-1-anisyl-2-éthylène peut donc être formulé comme suit :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \;(\text{pont } O) \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH\text{——}CH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \;(O \text{ sur le premier C, migration de H}) \longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

La rupture a lieu du côté du radical anisyle, elle est suivie d'une migration de l'atome d'hydrogène et non du radical phényle.

(Faculté des Sciences, Chimie P. C. N.)

N° 75. — Action de l'acide picrique sur le d-pinène α et le l-pinène β (nopinène), par MM. Marcel DELÉPINE et Ange ADIDA.

(26.3.1926.)

En reprenant les expériences de Bouchardat et Lafont, l'un de nous a démontré que la formation d'alcool fenchylique était bien attribuable aux pinènes α et β et il a fait observer que les résultats complexes obtenus : formation d'éthers de bornéol, d'isobornéol, de fenchol, présence de limonène actif, de camphène, etc., s'accordaient remarquablement avec les formules en cours (4).

(1) Orékhoff et Roger, *C. R. Ac. Sc.*, t. 180, p. 70.
(2) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 37, p. 437.
(3) Nef, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 2450; Meisenheimer, *Lieb. Ann.*, 1907, t. 355, p. 291.
(4) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 1463, 1655.

Nous nous sommes demandé si, par l'emploi d'un composé organique très spécial comme l'acide picrique au lieu d'acides carboxylés, on obtiendrait les mêmes résultats. A la vérité, cette étude a déjà été l'objet de recherches assez avancées ; en 1885, de la part de Lextreit (1) ; en 1893, de la part de Tilden et Forster (2), puis, pendant même que nous exécutions ce travail, en 1924, de celle de Murayama et Otsuka (3) ; mais ces travaux, incomplets ou même contradictoires en quelques points, ne nous ont pas détournés de notre but.

Tout d'abord, les auteurs précédents se sont servis : Lextreit, d'une essence française ayant $[\alpha]_D = -38°,25$ et de thymène (4) ; Tilden et Forster, de pinènes d'une essence française et d'une essence américaine ; les deux savants japonais, d'une essence américaine ayant $[\alpha]_D = -6°,37$, bouillant à 158-161°, et d'une autre, américaine aussi, ayant $[\alpha]_D = +8°,55$; dans tous les cas, les carbures utilisés étaient certainement des mélanges de compositions différentes.

Lextreit a montré de façon catégorique que l'acide picrique s'unit à l'essence française en donnant une combinaison de composition $C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OH$, dont la saponification fournit un bornéol *actif* de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37°$, auquel correspond un camphre ayant $[\alpha]_D = -31°,2$ (5). En outre, dit Lextreit, le carbure non attaqué, récupéré, passant de 156 à 158°, de pouvoir rotatoire légèrement supérieur à celui de l'essence initiale, soit — 40°,3, n'est plus apte à se combiner à l'acide picrique. Lextreit dissolvait l'acide dans l'essence, sans indiquer de proportions, en chauffant à 150°, et abandonnait ensuite la liqueur limpide qui cristallisait ; il purifiait le produit par l'alcool bouillant et obtenait des lamelles cristallines incolores, très rapidement altérables à la lumière, dont il n'a donné ni le pouvoir rotatoire, ni le point de fusion. Il a signalé la singulière propriété de son dérivé picrique de donner avec la potasse alcoolique un composé cristallisé, coloré en rouge vif, qu'il n'a pas analysé.

Tilden et Forster dissolvaient l'acide picrique dans 10 fois son poids de pinène en agitant et portant progressivement la température jusqu'au point d'ébullition. En purifiant ensuite les cristaux, les auteurs obtinrent un picrate fusible à 133°, que la chaleur décomposait en acide picrique et camphène *inactif* ; le bornéol, obtenu par action des alcalis, était *inactif* lui aussi, de même que les carbures restant après la réaction ; ceux-ci, disent les auteurs,

(1) Marius LEXTREIT, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 555. — *Journ. Pharm. et Chim.* [5], 1885, t. **12**, p. 211. — *Ibid.*, 1886, t. **13**, p. 265.

(2) A. TILDEN et O. FORSTER. *Journ. Chem. Soc.*, 1893, t. **63**, p. 1388.

(3) J. MURAYAMA et K. OTSUKA. *J. Ph. Soc. Japon*, 1924, n° 513, p. 909, d'après le *Bull. Soc. chim.* [4], 1925, t. **38**, p. 1073.

(4) Carbure retiré de l'essence de thym. Voir à ce sujet une étude de MM. Adida et Demigneux dans *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1926, t. **33**, p. 15, et, pour d'autres détails la thèse de M. Adida : *Action de l'acide picrique sur les pinènes*, présentée en nov. 1925 devant la Fac. de Pharmacie pour le titre de Docteur de l'Université.

(5) Il y a incompatibilité entre ces deux chiffres ; un bornéol donné engendre un camphre de pouvoir rotatoire plus fort ; peut-être les chiffres vrais étaient-ils respectivement — 27° et — 31° ?

sont transformés comme par l'acide sulfurique. L'ammoniaque alcoolique décompose le picrate en picramide et bornéol, comme si le picrate était un éther de bornyle. Malgré cela, n'ayant pu reproduire la combinaison picrique du pinène par action de l'acide picrique sur le bornéol, les auteurs anglais ont conclu que ce n'était pas un éther comme le supposait Lextreit; ils ajoutaient toutefois que cette combinaison différait de celles alors connues, d'acide picrique et de divers hydrocarbures, préparées depuis Fritzsche, combinaisons que les alcalis dédoublent en régénérant l'hydrocarbure initial et non un alcool. Ils ont aussi préparé le sel de potassium de la combinaison picrique du pinène et lui ont attribué la composition $C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OK$.

Dans leur travail, que nous ne connaissons que par l'extrait du *Bulletin* (d'après *Chem. Abstr.*), les auteurs japonais ont noté qu'à côté du picrate fus. à 133°, il se forme un picrate fus. à 97-99°, dont la saponification fournit un peu de bornéol et une substance huileuse. Avec leur essence lévogyre, ils obtinrent des produits actifs (bornéol ayant $[\alpha]_D = -18°$); avec l'essence dextrogyre, des produits inactifs, bien que l'essence eût un pouvoir rotatoire absolu plus grand que la première. Ceci indique que les matières employées étaient évidemment des mélanges.

Continuant donc les recherches de l'un de nous, nous avons répété les expériences précédentes, en nous appliquant à utiliser les pinènes les plus homogènes qui fussent à notre disposition, savoir le *d*-pinène α de l'essence de pin d'Alep très dextrogyre (ρ sous 1 dm $= +41°$) et le *l*-pinène β ou nopinène ($\rho = -18°,8$); nous avons, d'autre part, utilisé des températures aussi ménagées que possible pour éviter les racémisations qui se produisent en certains cas, puisque, comme on vient de le voir, Tilden et Forster n'eurent que des dérivés inactifs et que cela arriva aussi à Murayama et Otsuka avec leur essence dextrogyre. Enfin nous avons examiné les carbures récupérés.

Action de l'acide picrique sur le *d*-pinène α.

Nous nous sommes arrêtés au procédé suivant : on mélange dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux 300 gr. de pinène, 60 gr. d'acide picrique et 90 gr. de benzène cristallisable sec; on chauffe le tout en agitant bien dans un bain porté à 120° (glycérine ou huile); l'acide picrique se dissout d'abord peu, puis il fond; à ce moment, on agite plus vigoureusement; en une demi-heure, le tout est homogène et il n'y a aucun intérêt à insister. Le liquide à peine teinté au début est rouge brun à la fin; on le transvase dans uu cristallisoir et laisse refroidir; après 4 à 6 heures, on peut essorer 40 à 45 gr. de cristaux composés d'éther bornylique et d'acide picrique. Les eaux-mères privées de leur benzène dans le vide en utilisant une petite colonne Vigreux, laissent déposer de nouveaux cristaux qu'on récolte après une quinzaine d'heures (40-43 gr.). Les nouvelles eaux-mères (245 à 250 gr.) sont alors distillées dans le vide jusqu'à réduction au tiers pour récupérer la majeure partie de l'essence non utilisée, ainsi que ses produits de transformation; le tiers restant abaudonne encore quelques cristaux (5 gr.); on a en

tout 85 à 92 gr. de picrates bruts dont la première fraction est souillée assez fortement d'acide picrique. Les eaux-mères finales ne doivent pas être distillées à fond, car le picrate résiduel chauffé à sec déflagre parfois. La quantité d'acide picrique combiné est d'environ 45 gr.; il n'y a donc, dans nos expériences, que 27 gr. environ de pinène combiné sur les 300 mis en œuvre; le reste se retrouve dans les carbures distillés.

Les récoltes successives ne sont pas souillées de résines, comme lorsqu'on opère en l'absence de benzène. On les purifie avec une facilité relative par dissolution dans l'alcool à 95° bouillant en prenant pour guide l'observation que nous avons faite rapidement que la partie moins soluble tend vers le pouvoir rotatoire de 78°,8 dans le chloroforme, avec fus. à 134° et qu'elle est accompagnée de parties notablement plus solubles. Exemple : le premier picrate récolté fondait à 114°, avec $[\alpha]_D = +48°$; 20 gr. en 200 cc. d'alcool bouillant ont laissé déposer 11 gr. de cristaux, fus. 134°, $[\alpha]_D = 75°$; 10 gr. de ceux-ci repris dans 250 cc. d'alcool ont fourni 8 gr., fus. à 134°, $[\alpha]_D = 76°$; une nouvelle cristallisation en 200 cc. a fourni 6 gr., avec $[\alpha]_D = +78°,8$. On ne change plus ensuite ces constantes et on les atteint même presque dès la première cristallisation. La rotation pour $\lambda = 436$ est triple de la rotation pour $\lambda = 589$. Le corps ainsi obtenu est du *picrate de d-bornyle* (légèrement racémique et contenant vraisemblablement un peu de picrate d'isobornyle); il se présente en lames brillantes, formant souvent des quadrilatères ou des triangles irréguliers plus ou moins modifiés, jaune pâle, minces, très fragiles, se colorant en rouge orangé à la lumière, comme l'ont indiqué Lextreit, Tilden et Forster; la coloration acquise ne rétrograde pas dans l'obscurité. Ce picrate est insoluble dans l'eau, soluble facilement à chaud dans l'éther de pétrole léger, l'ac. acétique crist., le sulfure de carbone, l'acétone, très soluble à froid dans le chloroforme, le benzène, l'éther; l'alcool à 95° bouillant en dissout environ 1/25 et laisse cristalliser la majeure partie par refroidissement.

Le picrate brut de la deuxième récolte fondait à 126° et avait $[\alpha]_D = +55°$; il contenait peu d'acide picrique et fut traité différemment, l'abaissement de son pouvoir rotatoire par rapport au picrate de *d*-bornyle ayant été reconnu comme devant être attribué à du picrate de fenchyle, plus soluble. On l'a donc traité par une quantité d'alcool bouillant insuffisante pour tout dissoudre (6 à 7 parties); cet alcool décanté a laissé déposer des cristaux ayant $[\alpha]_D = +31°$, fus. à 106°, tandis que la partie non dissoute amenée à solution complète dans l'alcool bouillant a fourni des cristaux fus. à 134°. Les cristaux fus. à 106° traités de même se sont scindés en une partie non dissoute riche en picrate de *d*-bornyle et une partie plus soluble dont les cristaux obtenus après refroidissement ont subi encore le même traitement. Avec 60 gr. de picrate brut de la 2e récolte nous avons eu ainsi 21 gr. fus. à 103°, avec $[\alpha]_D = +22°$. C'est seulement un mélange riche en picrate de fenchyle, dont la purification totale ne saurait être atteinte par cristallisation dans l'alcool. Examiné au microscope, il se présente en très fines aiguilles.

Le picrate brut de la 3e récolte se dissout totalement dans 5 parties d'alcool à 95° bouillant; il a fourni après trois cristallisations successives de fines aiguilles jaune pâle, ayant tour à tour : F. 111-112°, $[\alpha]_D = -11°,1$; F. 110°, $[\alpha]_D = -11°,9$; F. 110°, $[\alpha]_D = -11°,9$. Les cristaux obtenus correspondent évidemment à un picrate de fenchyle lévogyre dont la limite de purification a été atteinte presque du premier coup; en mélangeant avec le picrate fus. à 134° les cristaux fus. à 110°, on observe des abaissements de points de fusion. savoir : fus. à 100° pour 0,7 du 1er et 0,3 du second, à 97° pour parties égales, à 103° pour 0,3 du 1er et 0,7 du second. Le dernier mélange reproduit à peu près le point de fusion du picrate séparé dans la deuxième récolte; le second correspond à celui des auteurs japonais. Quoiqu'il en soit, on est arrivé à obtenir un picrate de pouvoir rotatoire opposé à celui de l'essence, ce qu'on était en droit d'attendre d'un éther fenchylique et, en tout cas, on est loin des produits inactifs de Tilden et Forster.

Le picrate fus. à 134° est saponifiable par la soude aqueuse (30 cc. de lessive pure, 50 d'eau distillée, 20 gr. de picrate pendant 4 heures à 100°) et il engendre la quantité sensiblement théorique d'un bornéol qui fond à 204°, et possède dans l'alcool $[\alpha]_D = 34°,25$, dans le toluène, $[\alpha]_D = 34°,8$, le camphre qu'on en a dérivé fondait à 174° et avait $[\alpha]_D = 39°,8$, dans l'alcool à la concentration de 10,3 pour 100 cc. Ces diverses valeurs permettent de conclure que le picrate originel est un éther de *d*-bornyle presque pur, contenant un peu de racémique (ordre de 8 0/0) et très peu d'éther d'isobornyle. En effet, le rapport des pouvoirs rotatoires du camphre au bornéol dans nos déterminations égale 1,162 tandis que celui des corps purs serait 43,2 : 37,3 = 1,157. Ajoutons enfin que cet éther chauffé jusqu'à 175° pendant 10 minutes laisse distiller du camphène dextrogyre. Dans notre expérience, le carbure fondait à 51° et avait $[\alpha]_D = 24°,8$. Là encore, nous avons obtenu un composé actif, alors que Tilden et Forster n'avaient eu que du camphène inactif.

Les picrates à points de fusion inférieurs saponifiés ont fourni des alcools pâteux ou liquides de pouvoir rotatoire très faible (1°,1 pour le picrate lévogyre), alcools dont l'oxydation nitrique conduit à des cétones liquides de pouvoir rotatoire de + 50° environ. En se reportant au mémoire de M. Delépine (*loc. cit.*), on se convaincra qu'il s'agit de fenchone (mêlée de camphre) et qu'ainsi le picrate lévogyre était un picrate de fenchyle (souillé d'un peu de picrate de bornyle ou d'isobornyle). Ces expériences complètent celles des savants japonais en les précisant.

Carbures. Le mélange des carbures récupérés avait, comme dans les expériences de M. Delépine avec l'acide benzoïque ou l'acide trichloracétique, un pouvoir rotatoire $\rho = 45°,8$, supérieur à celui du pinène initial, mais décelant la prédominance de ce dernier: fractionnés longuement dans le vide, ces carbures se sont répartis en lots ayant de 40 à 71°, dont les premiers et les derniers bouillaient respectivement à 153-155° et 180° sous la pression atmosphérique. Les premiers avaient l'odeur du pinène et les derniers, celle du limonène. La fraction de tête était effectivement composée surtout de pinène, car, oxydée dans des conditions appropriées, elle a

conduit à un acide pinonique dont la semi-carbazone avait sensiblement le pouvoir rotatoire de celle que le pinène initial avait lui-même fourni (82° pour le carbure récupéré au lieu de 84° pour le pinène originel). La dispersion rotatoire était également à peu près celle du pinène. On a pu, contrairement aux données de Lextreit, les combiner avec l'acide picrique et obtenir sans aucune difficulté après une seule recristallisation dans l'alcool, un picrate fus. à 134°, avec $[\alpha]_D = 74°$.

Elles contiennent cependant aussi du camphène, le chlorhydrate solide qu'on en a retiré avait $[\alpha]_D = 28°,4$ et cette rotation a passé à 32° après chauffage avec l'acétate de potassium alcoolique (méthode de Bouchardat), tandis que l'alcool distillé chargé de camphène avait un pouvoir rotatoire droit faible.

Le limonène a été caractérisé dans une fraction ayant $\rho = 71°$, par sa transformation en tétrabromure cristallisé fus. à 102°, avec $[\alpha]_D = +52°$. D'après ces chiffres, il devait être mêlé de dipentène.

Action de l'acide picrique sur le *l*-pinène β.

Nous avons fait réagir le nopinène exactement dans les mêmes conditions que le *d*-pinène α. La réaction est plus rapide et plus complète qu'avec celui-ci; après un quart d'heure à 120° la dissolution est achevée; néanmoins, on a chauffé une demi-heure.

60 gr. d'acide, 300 gr. de nopinène et 90 gr. de benzène crist., ont donné 27 gr. de cristaux; le benzène chassé, on a récolté 67 gr. d'un deuxième dépôt; après le départ des deux tiers des carbures, il ne s'est séparé que 4 gr. d'un troisième dépôt.

Les premiers cristaux fondaient déjà à 130-131° et avaient $[\alpha]_D = -67°,5$. Purifiés, ils ont fourni l'antipode de celui obtenu avec le pinène dextrogyre. Ils en avaient l'aspect, fondaient à 134° et avaient $[\alpha]_D = -77°,6$, dans le chloroforme. Le bornéol et le camphre correspondants avaient respectivement $[\alpha]_D = -34°,7$ (alcool), $-35°$ (toluène) et $[\alpha]_D = -41°,1$ (alcool à 7,3 0/0). De ces nombres, on déduit qu'il s'agit d'un picrate de *l*-bornyle un peu racémique avec quelques centièmes de picrate d'isobornyle. Le picrate racémique fond aussi à 134°.

Les seconds cristaux fondaient à 88-89° et n'avaient que $[\alpha]_D = -13°$; leur recristallisation a fourni des cristaux fus. à 107° avec $[\alpha]_D = -4°,5$; ils étaient, comme ceux qui leur correspondaient dans la série dextrogyre, beaucoup plus solubles dans l'alcool et cristallisaient en aiguilles.

Le troisième dépôt a donné des cristaux *dextrogyres* fus. à 106°, avec $[\alpha]_D = +4°$ après deux cristallisations. Comme il n'y en avait pas beaucoup, on n'a pas été plus loin.

Les deux derniers dépôts représentent évidemment du picrate de fenchyle plus ou moins souillé de picrate de *l*-bornyle. Dans les deux cas, il s'est trouvé qu'après le départ du benzène par distillation dans le vide et cristallisation subséquente presque tout le picrate de bornyle avait été séparé et que les carbures résiduels avaient conservé en solution du picrate de fenchyle principalement. Il serait difficile d'avoir à l'état pur ce picrate plus soluble, mais notre but étant de démontrer que l'éther fenchylique prend nais-

sance, nous ne nous sommes pas appesantis sur sa préparation à l'état de pureté complète.

Les cristaux du deuxième dépôt, saponifiés par la soude, ont donné un alcool liquide ayant $[\alpha]_D = -8°,22$, dont la cétone avait $[\alpha]_D = -53°$. Les cristaux du troisième ont même fourni un alcool dextrogyre. Pour plus de conviction, la cétone fut transformée en oxime : on a ainsi obtenu une β-fenchonoxime ayant un pouvoir rotatoire de — 124°,5. Il s'était fait un peu de camphoroxime dextrogyre, ce qui démontre la présence de picrate de *l*-bornyle dans le picrate utilisé.

Carbures. — Les carbures récupérés, fractionnés dans le vide à plusieurs reprises, se sont scindés en portions dont la rotation sous 1 dm. s'étageait de — 40° en tête à — 70° en queue. La tête a présenté une disposition rotatoire qui prouve que, comme avec les autres acides, le pinène β avait été transformé en pinène α; cependant, il devait rester un peu de pinène β, vu la douceur de la réaction. Voici les chiffres :

	589	579	546	492	436
Carbure 1re fract. $\rho = -40°$....	1	1.02	1.19	1.44	1.96
— 2e fract. $\rho = -40°,15$.	1	1.03	1.17	1.44	1.98
Nopinène initial	1	1.03	1.09	1.15	1.09
Pinène α	1	1.04	1.19	1.51	2.02

S'il n'était pas resté de pinène β, la rotation pour $\lambda = 492$ et 436 aurait dû être plus élevée.

On a vérifié l'existence du pinène α par oxydation permanganique : acide pinonique, puis semicarbazone qui avait $[\alpha]_D = -85°,3$. Le camphène a été reconnu dans la fraction — 43°, le chlorhydrate solide de cette fraction ayant passé de — 24°,9 à — 32°,3 sous l'influence d'une digestion avec l'acétate de potassium en solution alcoolique. Naturellement les portions voisines en contiendraient aussi. Enfin, le limonène gauche a été caractérisé aisément dans la portion $\rho = -70°$, qui distillait d'ailleurs à 177° sous la pression atmosphérique et avait une odeur citronnée.

En résumé, l'acide picrique donne exactement les mêmes réactions avec le pinène α et le pinène β; ces réactions sont à leur tour, à la vitesse près, identiques à celles des acides carboxylés : elles conduisent à un éther bornylique, mais pas plus qu'avec ces derniers acides, on n'évite la production d'éther fenchylique, ni l'isomériation partielle en limonène et camphène, ni la transformation du pinène β eu pinène α.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 76. — Sur la constitution du soi-disant sel de potassium du picrate de bornyle; par M. Marcel DELÉPINE et Mlle Marcelle GRANDPERRIN.

(26.3.1926.)

La formation d'un sel de potassium rouge vif par action de la potasse alcoolique sur le picrate de térébenthène ou de pinène notée par Lextreit, Tilden et Forster (voir le mémoire précédent), est au premier abord assez inattendue; de deux choses l'une, ou la

combinaison a gardé sa fonction phénol intacte avec son pouvoir salifiant, et l'on ne s'explique pas très bien l'agencement du picrate de potassium avec le pinène, ou bien le trinitrophénol ionisé en $C^6H^2(NO^2)^3O$ et H s'est comporté comme les autres acides et alors la fonction phénol qui n'est plus libre ne doit plus donner de sel.

En réalité, la formule $C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OK$ est inexacte. Nous avons pensé qu'elle devait être rapprochée de celles qui ont été attribuées aux combinaisons analogues d'autres éthers picriques avec les alcoolates alcalins, lesquelles ont fait l'objet de recherches des plus démonstratives de la part de C. L. Jackson et de ses collaborateurs (1), ainsi que de J. Meisenheimer (2); ce sont également des substances rouge vif alors que les éthers picriques générateurs sont à peine colorés (voir l'historique dans les mémoires de Jackson). Jackson a établi, conformément aux données de Lobry de Bruyn, que ces combinaisons avalent la composition d'un éther picrique plus une molécule d'alcoolate; il leur a attribué des constitutions quinoïdes telles que I et II.

$$(CH^3O)_2C<\!\!\left[\begin{array}{l}C(NO^2)\text{—}CH\\ C(NO^2)\text{—}CH\end{array}\right]\!\!>C{=}N(O)ONa \quad (I)$$

ou

$$(CH^3O)_2C<\!\!\left[\begin{array}{l}C(NO^2)\text{—}CH\\ C{=}N{<}^{O}_{ONa}\text{—}CH\end{array}\right]\!\!>C\text{—}NO^2 \quad (II)$$

$$(RO)(R'O)C<\!\!\left[\begin{array}{l}C(NO^2)\text{—}CH\\ C(NO^2)\text{—}CH\end{array}\right]\!\!>C{=}N(O)ONa \quad (III)$$

La constitution quinoïde explique la forte coloration de ces corps. L'une des meilleures preuves de leur constitution est que ces sortes d'acétals bouillis avec un autre alcool font des échanges partiels ou totaux des groupements alcoylés et que si l'on prend un dérivé mixte tel que III, les acides le décomposent en les deux éthers picriques possibles résultant de l'enlèvement, soit de RONa, soit de R'ONa; les deux alcoxy jouaient donc un rôle semblable dans le composé d'addition rouge. Jackson n'a d'ailleurs pas manqué de rapprocher ces expériences de celles de M. Delépine sur les échanges de l'alcool des acétals avec un alcool différent de celui qui les constitue (3).

Il devenait évident que la formule du sel potassique de l'éther picrique de bornyle faite dans l'alcool éthylique devait être :

$$\begin{array}{l}C^{10}H^{17}O\\ C^2H^5O\end{array}\!\!>C^6H^2(NO^2)^2{=}N{<}\begin{array}{l}O\\ OK\end{array}$$

(1) C. L. Jackson et M. H. Itner, *Ann. chem. Journ.*, 1897, t. **19**, p. 199. — C. L. J. et W. F. Boos, *Ibid*, 1898, t. **20**, p. 444. — C. L. J. et F. H. Gazzolo, *Ibid.*, 1900, t. **23**, p. 376. — C. L. J. et R. B. Earle, *Ibid.*, 1903, t. **29**, p. 89.

(2) J. Meisenheimer, *Ann. Chem.*, 1902, t. **323**, p. 205.

(3) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 574.

Tilden et Forster ont noté qu'il était difficile d'avoir une composition constante. Nous avons constaté nous-mêmes qu'il fallait quelques précautions pour s'affranchir de la présence de picrate de potassium résultant d'une saponification partielle. Nous avons préparé la combinaison potassique en ajoutant à une solution alcoolique chaude de picrate de *d*-bornyle (à 1 pour 30) une solution alcoolique de potasse (à 1 pour 10) en ayant soin de prendre de l'alcool absolu. On récolte des cristaux rouge vif se présentant sous le microscope en parallélogrammes souvent biseautés, striés en long et contenant exactement la dose de potassium prévue. (Trouvé 0/0 : K = 8,8 au lieu de 8.7).

Toutefois cette concordance du dosage nous a paru moins probante que la recherche de l'alcool éthylique dans la combinaison; nous en avons décomposé quelques grammes par l'acide sulfurique étendu dans un appareil distillatoire ; l'alcool éthylique était bien présent dans le distillat.

Nous avons préparé de la même manière une combinaison rubidique et une combinaison cœsique ; elles se présentent également en cristaux d'un beau rouge. Le dérivé de rubidium, en cristaux tout à fait semblables à ceux de la combinaison de potassium, contenait 17.4 0/0 de Rb au lieu de 17,2 calculé pour $C^{10}H^{17}O.C^6H^2(NO^2)^3,C^2H^5ORb$; celui de cœsium en cristaux confus, mal délimités, contenait 23,1 0/0 de Cs au lieu de 24,45 calculé.

Nous avons constaté qu'en décomposant ces combinaisons par des acides étendus, on retrouvait du picrate de bornyle avec son pouvoir rotatoire, mais on évite difficilement une saponification plus ou moins avancée.

Enfin, avec les éthers picriques de faible pouvoir rotatoire très riches eu picrate de fenchyle, nous avons pu également préparer un dérivé potassique d'un rouge vif dans lequel nous avons trouvé 9,1 0/0 de K au lieu de 8,7 calculé pour $(C^{10}H^{17}O)(C^2H^5O)(C^6H^2(NO^2)^2 : NO.OK$. Il faut opérer en milieu plus concentré; la combinaison fenchylique se présente en lames rectangulaires microscopiques, lorsqu'on précipite la solution alcoolique par de l'éther. C'est un exemple de plus qui confirme la généralisation de la formation de ces substances singulières. Il est intéressant de noter que la première combinaison d'un éther picrique et d'un alcoolate est précisément celle de Lextreit, mais la nature n'en avait pas été élucidée.

Nous avons cherché à reproduire le picrate de bornyle autrement que par action du pinène sur l'acide picrique; on ne réussit pas si on traite l'iodure de bornyle par le picrate d'argent dans l'alcool bouillant; il se forme de l'iodure d'argent, de l'acide picrique et du camphène actif; mais on l'obtient par action du chlorure de picryle sur le bornéol sodé.

En résumé, les combinaisons d'acide picrique obtenues à partir du pinène sont bien des éthers. Elles se comportent exactement comme les termes inférieurs vis-à-vis des alcoolates alcalins.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 77. — Cochenille et Kermès; par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

(17.10.1925.)

Dans la plupart des ouvrages traitant de ces produits, le principe colorant du kermès est considéré comme identique, ou du moins comme étant de la même nature que celui de la cochenille. D'autre part, nous y trouvons également mentionné que les teintes du kermès sont plus solides (à la transpiration particulièrement) que celle de la cochenille.

P. Schützenberger disait déjà à ce sujet (1) : « D'après Lassaigne, « le kermès renferme la même matière colorante que la cochenille; « les nuances fournies sont moins belles qu'avec la cochenille, « mais elles sont plus solides et moins sensibles aux réactifs, fait « qui ne semble pas favorable à l'identité complète des matières « colorantes. »

Cette observation de Schützenberger était, en effet, très juste, car un principe colorant identique doit donner des résultats identiques aux divers réactifs.

Or, à intensité égale (2) et toutes choses égales d'ailleurs, les teintes faites avec le kermès changent sensiblement moins aux réactifs alcalins que celles à la cochenille.

Cette particularité a pendant longtemps fait donner la préférence au kermès pour la teinture des fez ottomans.

Le rouge (plus ou moins grenat) des fez teints au kermès change beaucoup moins à la transpiration que celui teint à la cochenille, qui bleuit et finalement noircit au porté.

Il est à remarquer que la transpiration, même légèrement acide, devient toujours ammoniacale et c'est cette alcalinité, en présence de NaCl qui influe sur la teinte. L'action du NaCl sur certaines teintes, même de colorants artificiels est typique et très curieuse; la teinte est modifiée dans un sens ou dans un autre et nous nous réservons d'y revenir.

La différence constatée, depuis longtemps entre les teintes de la cochenille et du kermès s'explique aisément par les recherches qui ont été faites concernant la constitution de ces produits.

Le principe colorant de la cochenille, l'acide carminique $C^{22}H^{22}O^{13}$ fut isolé, dès 1818, par Pelletier et Caventou, mais ce n'est que plus tard que Hlasiwetz, C. et H. Liebermann et ensuite Dimroth (3) en ont établi la constitution pouvant être formulée (I) :

(I)	(II)
CH^3, O ; HO— ; —OH ; $—C^{10}H^{15}O^7$; COOH, O	CH^3, O ; HO— ; —OH ; $—C^6H^5O^3$; COOH, O

(1) *Traité des mat. col.*, t. II, p. 101.

(2) Le kermès comme rendement tinctorial est à 12 contre 1 de cochenille.

(3) *D. ch. G.*, 1909, t. 62, p. 1611.

D'autre part, Dimroth (1) a isolé le principe colorant du kermès, l'acide kerminique $C^{18}H^{12}O^{9}$ et en a donné la constitution (II).

Les deux corps sont des complexes naphtoquinoniques et se distinguent essentiellement par la différence de leur groupement en position 3 du noyau naphtoquinonique.

Quoique la nature exacte de ces groupements ne soit pas encore déterminée avec exactitude, nous pouvons admettre avec C. et H. Liebermann que, dans le cas de l'acide carminique, ce groupement est de nature naphtalénique ou mieux polyoxynaphtaléuique, alors que pour l'acide kerminique il serait benzénique, soit polyoxybenzénique.

La différence des principes colorants de ces produits réside, par conséquent, dans la différence de ce groupement.

N° 78. — Transformations provoquées par la lumière en présence de composés uraniques. Réactions caractéristiques de la strychnine, de la morphine, de la codéine et du formol; par **J. ALOY, A. VALDIGUIÉ** et **R. ALOY.**

(26.4.1926.)

Dans un précédent mémoire (2), nous avons fait connaître l'action qu'exerce la lumière solaire sur diverses fonctions chimiques en présence de sels d'uranyle. En poursuivant ces recherches et les étendant à des combinaisons complexes, notamment aux alcaloïdes, nous avons mis en évidence certaines réactions caractéristiques de ces bases. Nous décrirons dans cette note; celles qui se rapportent à la strychnine, à la morphine, à la codéine et, par voie de conséquence, au formol.

Strychnine. — La strychnine est habituellement caractérisée en solution sulfurique par l'action des oxydants ($Cr^{2}O^{7}K^{2} + SO^{4}H^{2}$, oxydes de cérium, de vanadium...) L'action de la lumière en présence d'un composé uranique conduit également à une réaction sensible et caractéristique.

La solution sulfurique de strychnine n'est pas modifiée même à chaud par l'addition d'une faible proportion d'oxyde UO^{3} ou d'acétate d'urane. Mais si l'on expose le mélange à une vive insolation, il se colore en violet intense. Une insolation prolongée fait virer la coloration au rouge cerise. Ce changement de teinte est dû à l'oxydation de plus en plus profonde de l'alcaloïde.

Le réactif à l'uranium est obtenu en dissolvant dans 100 parties de $SO^{4}H^{2}$ une partie de UO^{3} ou 2 parties d'uranate d'ammoniaque plus facile à préparer. On peut même obtenir le réactif extemporanément en ajoutant à de l'acide sulfurique pur quelques cristaux d'acétate d'urane. L'emploi de l'azotate est à éviter.

(1) *D. ch. G.*, 1910, t. **63**, p. 1389.

(2) J. Aloy et A. Valdiguié. Transformations provoquées par la lumière solaire en présence de composés uraniques, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1135.

Pour pratiquer la réaction, l'on place dans un tube à essai ordinaire, ou mieux dans un tube en pyrex, 2 cc. de réactif ; l'on ajoute l'alcaloïde ou son sulfate, et l'on expose au soleil. En quelques minutes, l'on voit apparaître la coloration violette.

L'on peut également, à un résidu de strychnine ajouter quelques gouttes de réactif et exposer à la lumière, ou mieux, évaporer sur un verre de montre 1 goutte de solution d'acétate d'urane à 1 0/0 et 1 goutte de solution de strychnine. Sur le résidu, ajouter 2 à 3 gouttes de SO^4H^2 et exposer au soleil. La réaction est très sensible et caractéristique. Aucun des alcaloïdes usuels que l'on recherche en toxicologie ne donne lieu à une réaction analogue. On peut ainsi déceler un centième de milligr. de l'alcaloïde.

Réactions de la codéine et de la morphine.

L'on admet que la morphine possède une fonction phénol et une fonction alcool fixées sur un noyau phénanthrénique $M<^{OH}_{OH}$. La codéine est l'éther méthylique de la fonction phénol $M<^{OCH^3}_{OH}$.

La plupart des réactions de la morphine se rattachent à l'existence de la fonction phénol (réduction de l'acide iodique, coloration bleue par $FeCl^3$...)

Les sels d'UO^2 permettent également de caractériser la fonction phénol : l'addition à la morphine où à son chlorhydrate d'une solution aqueuse saturée d'acétate d'urane ou d'azotate neutralisée fait apparaître une coloration rouge (1).

Mais cette coloration, comme celle produite par le perchlorure de fer, disparaît par addition d'une base ou d'un acide. La réaction est peu sensible.

L'on augmente beaucoup la sensibilité en opérant en solution sulfurique et en faisant intervenir la lumière.

Les solutions de morphine et de codéine dans l'acide sulfurique pur ne sont pas modifiées par addition d'oxyde UO^3. Mais si on les expose à une vive lumière, elles prennent une coloration bleu foncé.

Cette coloration est très stable, elle se maintient plusieurs jours par exposition au soleil ; elle s'atténue et disparaît par addition d'eau. Elle est particulièrement intense avec la codéine.

Aucun des alcaloïdes usuels ne donne une réaction semblable.

Comme dans le cas de la strychnine, il s'agit d'une oxydation de la molécule.

Au cours de ces recherches, nous avons fait une remarque qui nous a permis de donner à la réaction toute sa sensibilité. Nous avons constaté que la coloration bleue se produit à la lumière beaucoup plus vite en présence d'acétate d'UO^2 que d'oxyde. En outre, il suffit d'insoler une solution d'acétate d'UO^2 pour qu'elle acquière la propriété de produire la réaction.

Ainsi, en ajoutant à une solution de codéine dans l'acide sulfu-

(1) J. Aloy et Rabaut, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1914, t. 15, p. 680.

rique (par ex. 2 cc.) III à V gouttes de solution d'acétate d'UO^2 insolé, laissant quelques instants au contact et agitant doucement, il se développe une belle coloration bleue.

L'on pouvait se demander à quelle transformation de l'acétate d'UO^2 est due son action particulière sur la solution sulfurique de codéine.

Nous avons pensé à la présence possible de formol parce que le formol donne, dans les mêmes conditions, des réactions colorées avec un grand nombre de substances, en particulier avec la morphine (réaction de Marquis) et aussi parce que Bach, dans une expérience souvent citée, a montré qu'en maintenant CO^2 en présence d'acétate d'urane à la lumière solaire, il se produit des traces de formol.

Nous avons pu en effet vérifier la présence de formol dans les solutions d'acétate insolées par la réaction de Kling et Lassieur (ac. gallique) de Pfyl, Reis et Hanner, au gaïacol, de Voisenet, et aussi par le fait que la solution récente d'acétate d'UO^2 donne la réaction de la codéine par addition de formol à l'état de traces.

Caractérisation de la codéine.

L'association d'acétate d'UO^2 et de formol constitue donc un réactif très sensible de la codéine en dehors de toute intervention de la lumière.

Le réactif se prépare en ajoutant à 100 cc. de solution d'acétate d'urane à 1 0/0, 1 cc. d'une solution de formol commercial étendu à 1 0/00.

La réaction ne s'obtient qu'avec de très faibles quantités de formol.

Pour caractériser la codéine on met dans un tube à essai 2 cc. de SO^4H^2 pur, on ajoute III ou IV gouttes de réactif, puis I goutte de la solution alcoolique de codéine ou une parcelle de cet alcaloïde ou de ses sels. Après quelques minutes de contact, une légère agitation fait apparaître la coloration bleue, intense et caractéristique.

La réaction est très sensible, elle permet de déceler trois centièmes de milligrammes de codéine.

La dionine, éther éthylique de la morphine, donne une réaction analogue. Dans les mêmes conditions que pour la codéine, la dionine en nature ou en solution aqueuse donne une belle coloration bleue. La sensibilité de la réaction pour la dionine est du même ordre que pour la codéine.

Les réactions colorées que nous venons de décrire nous paraissent liées à la présence du noyau phénanthrénique de ces alcaloïdes. Nous avons pu, en effet, obtenir une coloration bleue en ajoutant au réactif quelques cristaux de phénanthrène pur.

Sous cette forme, l'action des composés uraniques n'est pas spécifique. L'acétate d'urane peut être remplacé par l'acétate de fer.

Avec l'acétate de fer, la réaction est même plus intense qu'avec l'acétate d'urane.

L'acétate de fer longtemps insolé peut produire la réaction sans addition de formol.

Réaction du formol.

Par voie de conséquence, la codéine en présence de SO^4H^2 et d'acétate d'urane ou de fer permet de caractériser des traces de formol.

Placer, dans un tube à essai, 2 cc. de SO^4H^2 pur, puis II ou III gouttes d'une solution alcoolique de codéine à 1 0/0, enfin I goutte de la solution à 1 0/0 d'acétate d'urane ou de fer; l'addition à ce mélange d'une goutte de solution étendue de formol fait apparaître immédiatement une coloration bleue intense.

La sensibilité de la réaction est telle qu'il est possible de déceler un millième de milligramme de formol. Cette réaction paraît spécifique du formol. Un certain nombre d'aldéhydes grasses ou aromatiques n'ont pas donné la réaction.

Nous avons pu par ce moyen déceler le formol dans ses solutions aqueuses, dans certaines de ses combinaisons (urotropine), dans des mélanges complexes (lait formolé) et aussi à l'état d'impuretés dans des produits chimiques divers (alcool méthylique, acétone...).

N° 79. — Méthode d'étude de la réaction des sols à l'égard des alcalis; par J. CLARENS.

(20.3.1926.)

L'étude de l'alcalinité des sols peut se faire à deux points de vue : on peut, premièrement, se proposer de déterminer de quelle quantité d'oxhydryles un poids déterminé du sol peut amener la disparition; c'est le problème acidimétrique ordinaire.

On peut, secondement, déterminer la quantité d'ions H existant dans une solution du sol.

Quels renseignements pratiques peut-on tirer de l'une ou l'autre de ces deux déterminations?

La dernière précise évidemment si certaines conditions d'existence de certaines plantes ou de certains microorganismes, dans le sol considéré, sont actuellement remplies, mais elle n'indique en rien les disponibilités du sol pour l'avenir et, au point de vue agricole, c'est là la question essentielle. Deux solutions d'acides de force différente renfermant, sous le même volume, le même nombre de ions H peuvent avoir des concentrations moléculaires bien différentes. Dans la solution d'un acide fort une réaction consommant des ions H détermine la disparition d'un nombre d'ions H égal au nombre des ions consommés; il n'en est pas de même dans la solution d'un acide faible, les ions consommés étant remplacés par d'autres provenant de la dissociation des molécules d'acide non encore ionisées. Si la réaction considérée est limitée par une acidité minima, cette acidité limite sera bien plus vite atteinte dans la première solution (acide fort) que dans la seconde et la réaction se poursuivra plus longtemps dans celle-ci que dans l'autre.

La détermination acidimétrique ordinaire semble, au point de vue des possibilités de prolongation de réactions à produits acides

ou alcalins, plus satisfaisante et le serait en réalité si la totalité des oxhydryles absorbés par la terre pouvait être récupérée pour la neutralisation de produits acides résultant de réactions biologiques ou chimiques.

Ainsi envisagé le problème ne peut évidemment pas recevoir de solution générale et dépend essentiellement de la réaction considérée.

Dans ce qui va suivre, j'ai étudié une réaction bien déterminée, l'oxydation de l'hydroquinone en présence d'échantillons de terres préalablement traités par des quantités variables d'alcali. Si de l'hydroquinone pure doit avoir rarement occasion de s'oxyder dans le sol, des substances analogues existent en quantité notable dans les végétaux et leur transformation contribue pour une large part à la formation de l'humus; de plus, les produits d'oxydation des polyphénols en milieu alcalin sont très voisins par leurs propriétés des acides humiques.

Principe de la méthode. — L'hydroquinone s'oxyde rapidement en milieu alcalin et la quantité d'hydroquinone oxydée dépend de la quantité d'alcali du milieu et peut lui servir de mesure si l'hydroquinone et l'oxygène sont en excès. On voudra bien voir à ce sujet : « J. Clarens. Contribution à l'étude des oxydases. » *Soc. chim.*, 4e série, t. **36**, 1924; p. 1199).

Je traite donc un poids déterminé de terre par une quantité bien déterminée de soude. L'équilibre établi, je fais agir sur le système un grand excès d'hydroquinone en présence d'oxygène en excès aussi. Je recommence plusieurs fois sur des échantillons de même poids, avec des quantités croissantes de soude en notant chaque fois la quantité de soude récupérée pour l'oxydation de l'Hydroquinone. La détermination de cette quantité d'après la quantité d'oxygène absorbé nécessite l'étude préalable de l'oxydation de l'Hydroquinone en milieu alcalin. Pour les détails de la méthode et la description de l'appareil employé, on voudra bien se reporter au *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. **29**, 1921, p. 837; J. Clarens : « Du dosage fractionné des tannins ». Je me borne à en indiquer les grandes lignes : on agite le mélange à oxyder dans une atmosphère d'oxygène, à l'intérieur d'un appareil clos, en communication avec un manomètre à mercure dont les indications, pourvu que l'on opère toujours dans les mêmes conditions de volume et de température, peuvent servir de mesure à la quantité d'Hydroquinone oxydée. Dans toutes mes expériences, le volume de l'atmosphère gazeuse dans l'appareil est de $120^{cc},5$.

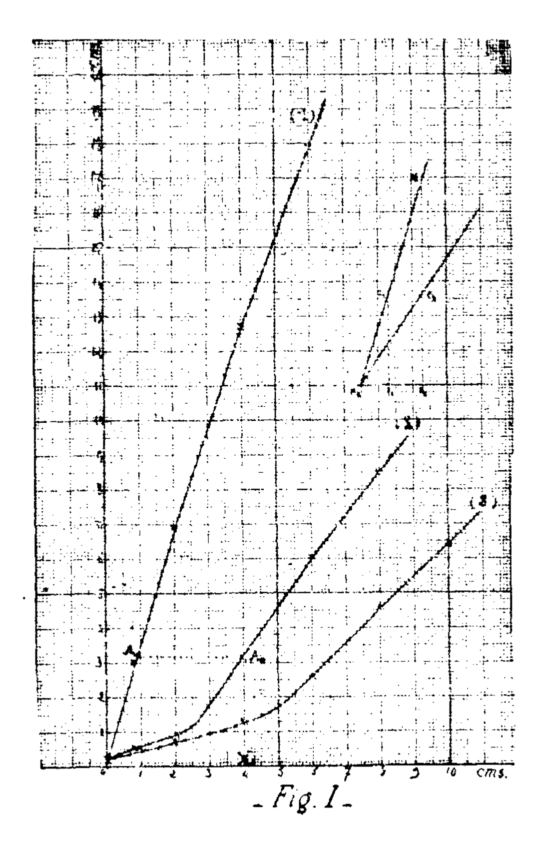
Une précaution *essentielle* pour avoir des résultats constants est d'opérer toujours à la *même température* et avec une *rapidité très grande* d'agitation au début de l'opération quand la vitesse d'absorption de l'oxygène est grande. Je réalise facilement la première condition en enfermant l'agitateur dans une caisse en bois dans laquelle je maintiens une température constante à l'aide d'une lampe électrique d'intensité convenable. L'oxydation est presque complète au bout de très peu de temps, néanmoins je maintiens l'agitation une heure environ.

Voici les résultats obtenus à la température de 15°-16°. La pre-

mière colonne donne les quantités de soude en cent. cubes de solution N/10; la deuxième les dénivellations finales du manomètre en centimètres :

	cm
0 cc	0,25
0cc,1	3
1 cc	6,9
2 cc	12,7
3 cc	17,9

Les résultats sont représentés dans la courbe 1 de la fig. I; les



_ Fig. I _

quantités de soude y sont portées en abscisses à raison de 2 centimètres par centi-cube de NaOH N/10 et les dénivellations du manomètre en centimètres. Cette courbe permettra, en chaque cas, de déduire de la dénivellation observée, la quantité de soude utilisée pour l'oxydation de l'Hydroquinone.

Etude de quelques échantillons de terres. — Deux grammes de terre sont laissés en contact 48 heures environ avec la solution alcaline. Dans cet intervalle de temps ils sont agités lentement pendant 12 heures environ. Le premier échantillon est traité par 20 cc. d'eau

et 0 cc. de NaOH N/10, le second par 19 cc. d'eau et 1 cc. de NaOH N/10 etc... Après 48 heures de contact, chaque mélange est agité dans une atmosphère d'oxygène avec un excès d'Hydroquinone et je note la dénivellation du manomètre après trois heures et demie d'agitation. Après ce temps l'absorption continue, mais elle est très lente et j'admets — on ne peut supprimer tout arbitraire en cette matière — que la soude récupérée après ces trois heures et demie, donne la mesure de l'alcalinité dont peuvent disposer facilement les réactions analogues à l'oxydation de l'Hydroquinone. La quantité de soude utilisée pour cette oxydation se déduit de la courbe 1 de la figure I.

Voici un exemple : Terre argileuse et humifère : 13 0/0 d'argile déterminée par la méthode d'analyse physique de Schlœsing (Les déterminations physiques que j'ai utilisées dans cette étude ont été faites par Mlle Mettey, assistant de chimie agricole.) Cette terre renferme des quantités notables d'humus. Les liquides alcalins surnageant la terre après contact prolongé sont fortement colorés en brun. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel la 1re colonne donne en cc. la quantité de NaOH N/10 existant dans les 20 cc. de liquide avec lesquels la terre a été agitée ; la 2e colonne donne les dénivellations mesurant dans chaque cas la quantité d'Hydroquinone oxydée grâce à l'alcali qu'elle a pu récupérer.

		cm
0 cc. de NaOH N/10	....	0,25
0^cc.4 —	....	0,55
1 cc. —	....	0,9
2 cc. —	....	3,2
3 cc. —	....	6,1
4 cc. —	....	8,5

En utilisant les mêmes conventions que pour la courbe 1 de la fig. I, ces résultats nous permettent de construire la courbe 2 de la même figure.

Utilisation de cette courbe. — Elle va nous permettre de définir le pouvoir fixateur de la terre vis-à-vis de la soude dans les conditions expérimentales particulières que j'ai précisées dans le courant de cette étude. On voit sur la fig. 1 que la courbe 1 d'oxydation de l'hydroquinone peut être considérée en tout point comme rectiligne sur une assez grande longueur et aussi que la courbe 2 est formée de deux parties chacune sensiblement rectiligne raccordées par un coude assez brusque.

Il en est de même des courbes relatives aux autres terres que j'ai étudiées, les fragments rectilignes pouvant se réduire à un seul.

Ces diverses particularités permettent de définir ces courbes à l'aide de deux coefficients au plus, sensiblement constants. J'ai représenté à part, sur la fig. I, à droite et en haut, un point A_2 de la courbe 2 et la partie A_2C_2 de cette courbe qui est sensiblemen rectiligne; s'il n'en était pas ainsi A_2C_2 serait la tangente à la courbe au point A_2; A_2C_1 représente la courbe 1 ou sa tangente au point A_1 de même ordonnée que A_2. C'est-à-dire que j'ai fait glisser la courbe 1 horizontalement jusqu'à ce que le point A_1 soit venu sur le point

A_2. Si je traite la terre par une quantité de soude représentée par la longueur A_2S_2 en plus de la quantité de soude représentée par l'abscisse OX_2 du point A_2, la dénivellation s'accroît de S_2C_2. Mais sans la présence de la terre cette même dénivellation $S_2C_2 = S_1C_1$ aurait été obtenue par une quantité de soude A_2S_1 plus petite que celle qui correspond à A_2S_2. Le rapport $\frac{A_2S_1}{A_2S_2}$ est donc le coefficient de récupération de l'alcali fourni au sol et le complément à 1 $1 - \left(\frac{A_2S_1}{A_2S_2}\right)$ sera le coefficient de fixation.

On peut, pour le calculer plus commodément, lui donner une autre forme, soit : C'_1 l'intersection de la courbe A_2C_1 avec la verticale S_2C_2, on a :

$$\frac{A_2S_1}{A_2S_2} = \frac{C_2S_2}{A_2S_2} \times \frac{A_2S_1}{C_1S_1}$$

$\frac{C_2S_2}{A_2S_2}$ est le coefficient angulaire de la courbe 2 au point A_2, $\frac{C_1S_1}{A_2S_1}$ est celui de la courbe 1 au point A_1 correspondant au point A_2. Donc, le coefficient de récupération est le rapport des coefficients angulaires des deux courbes en deux points situés sur la même horizontale. On peut encore lui donner une autre expression :

$$\frac{A_2S_1}{C_1S_1} = \frac{A_2S_2}{C'_1S_2}$$

Donc, le coefficient de récupération peut se mettre sous la forme :

$$\frac{C_2S_2}{A_2S_2} \times \frac{A_2S_2}{C'_1S_2} = \frac{C_2S_2}{C'_1S_2}$$

Ce coefficient en un point s'obtiendra donc en faisant le rapport des augmentations des ordonnées déterminées dans l'une et l'autre courbe par un même accroissement de la quantité de soude.

On voit aussi que ces coefficients seront constants dans la mesure où les portions de courbes pourront être considérées comme rectilignes.

Appliquons aux deux segments de la courbe 2 :

Pour le premier segment on trouve :

Coefficient de récupération.... $\frac{0,65}{6,65} = 0,1$ sensiblement

Coefficient de fixation .... $1 - 0,1 = 0,9$

Pour le deuxième segment, en utilisant l'intervalle de 2 à 3 cc.

Coefficient de récupération.... $\frac{6,1 - 3,2}{9,4 - 3,2} = 0,46$

Coefficient de fixation......... $1 - 0,46 = 0,54$

en utilisant l'intervalle de 3 à 4 cc.

Coefficient de récupération.... $\frac{8,5 - 6,1}{11,7 - 6,1} = 0,43$

Coefficient de fixation......... $1 - 0,43 = 0,57$

L'alcalinité ainsi récupérée sur la terre pour l'oxydation de l'Hydroquinone était réellement fixée par la terre : la preuve en est que le mélange à 4 cc. de NaOH N/10, après un contact de 48 heures, mélange susceptible de céder à l'Hydroquinone une quantité notable de soude ne bleuit pas le tournesol; il ne renferme donc pas d'oxhydryles libres.

On pourrait aussi continuer les déterminations en employant des quantités de soude de plus en plus grandes et noter la concentration pour laquelle le liquide, après un contact de 48 heures, commence à bleuir le tournesol. C'est la méthode alcalimétrique habituelle, la soude étant généralement remplacée par la chaux. Ce point pourrait être encore indiqué par l'allure de la courbe qui deviendrait, à partir de ce point, parallèle à la courbe 1 de la fig. I, si une complication ne se produisait pour les fortes alcalinités (5 à 6 cc. de NaOH N/10). Cette complication consiste en une modification très nette de la terre, qui se traduit par une augmentation du coefficient de fixation. C'est très vraisemblablement l'argile qui est ainsi modifiée ; elle n'est plus la même argile préexistant dans l'échantillon étudié et les mesures n'ont plus de signification.

Les coefficients qui définissent la courbe acidimétrique d'une terre n'ont évidemment qu'une valeur relative. Pour le bien mettre en évidence, j'ai représenté sur la fig. 1 la courbe 3 correspondant aux résultats obtenus en opérant sur 4 gr. de terre au lieu de 2. Les deux courbes ont la même allure mais ne donnent pas les mêmes coefficients. Cette méthode de comparaison des terres, pour être valable, implique donc un mode opératoire bien défini.

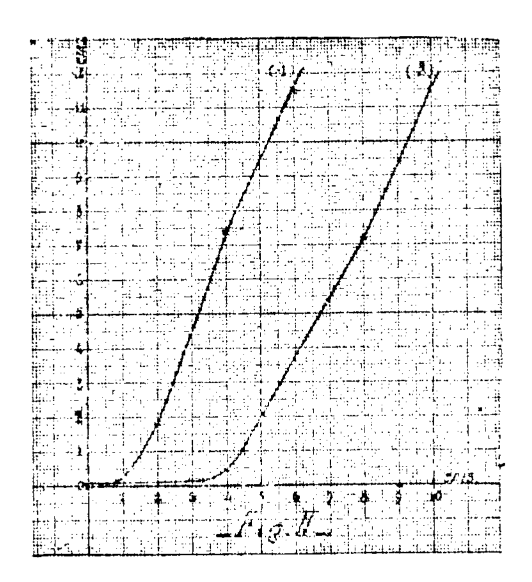
Le titre de cette note précise suffisamment que je n'ai pas l'intention de donner des résultats généraux et définitifs. C'est en me plaçant au même point de vue que j'emploie les mots de fixation ou d'absorption d'alcali sans préciser, pour le moment, ma manière de voir sur le mode physique ou chimique de cette fixation ou de cette absorption. Néanmoins j'ai reproduit dans la fig. II deux courbes obtenues de la façon suivante : j'ai fait une liqueur renfermant pour 100 cc. 10 cc. d'une solution environ N/10 d'acide acétique et 40 cc. d'une solution à 10 0/0 d'acide borique; ces deux acides sont de force très différente.

Je traite divers échantillons de 5 cc. de cette solution successivement par 1, 2, 3 cc. de NaOH N/10, puis chaque mélange est agité avec de l'Hydroquinone en excès, dans une atmosphère d'oxygène et je note les dénivellations obtenues. Les résultats sont consignés dans la courbe 1 de la fig. II.

Une autre série d'expériences identique à cette dernière, sauf que au lieu de 5 cc. de la solution acide, j'emploie dans chaque expérience 15 cc. de la même solution, a donné les résultats représentés par la courbe 2 de la même fig. II.

On ne peut manquer de voir les analogies des courbes 2 et 3 de la fig. I avec celles de la fig. II, pour lesquelles il ne peut être question de fixation physique. Je crois cependant devoir prévenir le lecteur qu'il serait imprudent de pousser les analogies trop loin, les systèmes de la fig. I renfermant des corps solides, ceux de la fig. II ne renfermant que des liquides.

Autres déterminations. — D'autres échantillons de terres étudiés de la même façon m'ont donné des résultats analogues. Mais les terres ayant au point de vue acidimétrique des antécédents variables, le début de la courbe peut se trouver avant le coude que font les deux segments rectilignes, ou sur le coude, ou après le coude. Dans ce dernier cas, il n'y aura à définir qu'un seul coefficient, qui



peut parfois être égal à 1 s'il s'agit du coefficient de récupération ou à 0 s'il s'agit du coefficient de fixation.

Le début de la courbe peut encore être plus ou moins relevé au-dessus de l'axe des abscisses. Ce sera le cas des terres renfermant du calcaire qui permet à l'Hydroquinone de s'oxyder dans la mesure où il peut être attaqué par les produits acides de cette oxydation.

Cette donnée ne sera pas sans intérêt pour l'appréciation du *calcaire « actif »* de la terre en expérience. On constate que dans ces cas, l'ordonnée du début de la courbe n'est pas proportionnelle à la teneur de la terre en calcaire. L'hydroquinone ne peut utiliser pendant la durée de l'expérience que le calcaire « actif » et ce mode de détermination du calcaire « actif », utilisant une réaction qui se passe réellement dans le sol, me semble supérieur aux autres modes adoptés.

Conclusion : Ce mode d'étude, j'insiste encore sur ce point, ne peut encore conduire à des résultats absolus, mais il est évident que les phénomènes qui dépendent de la réaction du sol, et ils sont nombreux et importants, évolueront différemment suivant l'aptitude du sol à la fixation des alcalis exprimée dans la courbe établie comme je l'ai indiqué.

L'expérimentation précisera la relation entre les aptitudes culturales d'un sol et la forme de sa courbe acidimétrique. Cette rela-

tion établie, l'étude de cette courbe à des intervalles de temps convenables permettra de suivre l'influence des amendements, des engrais et des récoltes sur la réaction du sol et d'intervenir utilement pour la modifier, le cas échéant.

N° 80. — Recherches relatives à la perte de poids que subissent les pommes de Calville blanc pendant leur séjour dans les fruitiers; par **MM. Gustave RIVIÈRE et Georges PICHARD.**

(12.3.1925.)

Tous les arboriculteurs qui conservent des pommes depuis leur récolte (septembre-octobre) jusqu'en mars ou avril de l'année suivante dans leurs fruitiers savent que pendant cette période ces fruits perdent une partie de leur poids bien que leur épiderme demeure sans rides.

Cette perte de poids étant due à une élimination d'eau et d'acide carbonique, nous avons cherché à la déterminer.

Pour cela nous avons déposé sous la cloche (*a*) une pomme de Calville blanc qui, le 17 octobre 1924 pesait 142^{gr},446.

Cette cloche, placée sur une cuvette remplie de mercure, était reliée à 2 tubes absorbeurs contenant une solution aqueuse de baryte à 4 0/0; dans lesquels, grâce à une trompe à mercure l'air contenu dans la cloche se débarrassait de son acide carbonique avant de revenir à sont point de départ par un autre tube.

En procédant ainsi, nous avons mis le fruit dans les conditions où il se trouve dans les fruitiers, c'est-à-dire dans une atmosphère presque saturée de vapeur d'eau mais où l'acide carbonique ne pouvait atteindre une teneur assez élevée pour amener l'asphyxie de la pomme.

Le 14 avril 1925, après 177 jours, nous avons arrêté l'expérience.

La pomme ne pesait plus alors que 137^{gr},553, soit une perte de 4^{gr},913 ou 3,33 0/0 de son poids primitif.

Le carbonate de baryte recueilli dans les tubes absorbeurs ne nous ayant donné que 0^{gr},462 de CO^2, il restait donc 4^{gr},451 pour H^2O (1).

Comme nous pouvons considérer que l'acide carbonique a pour origine la combustion lente d'un hydrate de carbone, il s'ensuit que la quantité d'eau provenant de cette réaction a été de 0^{gr},189 et que la différence (4,451-0,189) soit 4^{gr},262 a été éliminée par évaporation.

Pour permettre de nous contrôler, trois autres pommes avaient été placées dans les mêmes conditions, en circuits indépendants, mais elles n'ont pas atteint la fin de l'expérience, l'une ayant été

(1) Les dimensions des tubes à eau de baryte ne nous ont pas permis de les peser pour constater si, en outre de l'acide carbonique absorbé, ils avaient condensé de l'eau.

attaquée par le *Molinia fructigena* (elle a perdu 6 0/0 de son poids) et les deux autres étant devenues vitreuses (1) (avaient perdu 4,55 et 3,66 0/0).

(Station agronomique de Versailles.)

N° 81. — Fluorescope; par M. H. MARCELET.

(15.3.1926.)

Une série de recherches de traces de fluorescéine dans l'eau nous a conduit à construire, avec les modestes moyens dont nous disposons, un appareil très sensible susceptible, non seulement de permettre d'effectuer des recherches qualitatives, mais même de doser la fluorescéine à des doses infinitésimales. Ayant obtenu de très bons résultats, vérifiés maintes fois et par des observateurs différents, nous avons pensé rendre service en décrivant l'appareil qui nous a servi et qui peut faciliter toutes sortes de recherches sur les produits fluorescents (urobiline notamment).

Appareil. — Nous avons enfermé un puissant foyer lumineux, constitué par une lampe électrique de 1100 bougies (2) argentée sur une de ses faces, dans une vieille lanterne à projection bien étanche. Nous avons adapté à la place de l'objectif une simple lentille biconvexe à court foyer, permettant de concentrer les rayons lumineux sur l'arête verticale d'un petit miroir à double face formant un angle de 90°. A quelques millimètres des deux miroirs, enfermés dans deux cylindres de carton noir, munis d'une fenêtre, se trouvent deux tubes à essais en verre blanc, courts et larges, destinés à recevoir les solutions à examiner. Le tout est enfermé dans une boîte noircie intérieurement s'adaptant sur le tube porte-objectif de la lanterne, deux ouvertures du diamètre des cylindres de carton et au-dessus de ceux-ci, permettent d'introduire les tubes de verre.

On comprend aisément l'emploi de l'appareil : les rayons lumineux émis par la lampe, projetés par la surface argentée sur la lentille sont concentrés par celle-ci sur l'arête des miroirs placés presque à son foyer. Les rayons lumineux sont partagés en deux petits pinceaux qui sont réfléchis dans les tubes; ceux-ci vus verticalement sur le fond sombre de la boite permettent d'observer et de comparer, par suite de leur proximité, très facilement la plus petite fluorescence.

Réglage. — Ayant placé dans les deux tubes la même solution de fluorescéine, on cherche par tâtonnement, en avançant ou en reculant les miroirs le point optimum de visibilité : il est trouvé lorsque les deux tubes sont traversés par des rayons d'égale intensité. L'appareil étant ainsi réglé une fois pour toutes, on immobilise tout le système et l'on procède aux recherches de fluorescence en remplaçant les tubes qui ont servi au réglage par les tubes contenant les liquides à examiner.

(1) M. Bois, Société nationale d'acclimatation de France, janvier 1918, p. 18.

(2) E. Mazo, 33, boulevard Saint-Martin, Paris.

Recherche de la fluorescéine. — S'ils renferment un produit fluorescent, on constate avec plus ou moins d'intensité suivant la dilution, que le pinceau lumineux est coloré en vert. Si les liquides ne contiennent pas de fluorescéine, le rayon est à peine visible; on ne le voit que par le miroitement des poussières qu'il renferme et qui s'illuminent en le traversant. Il peut enfin arriver que l'on hésite à se prononcer lorsque la dilution est très grande, il suffit alors de placer dans l'un des manchons un tube contenant une solution très faible de fluorescéine. Par comparaison avec le tube voisin, contenant le liquide en expérience, l'hésitation n'est plus possible. La limite de la perception de la fluorescence est bornée par la sensibilité individuelle d'appréciation des couleurs. Toutefois, lorsque l'on observe des liquides ne renfermant que des traces de fluorescéine, il est indispensable de laisser les tubes au repos dans l'obscurité pendant 12 ou 24 heures, avant de les examiner.

Si l'examen direct n'a pas permis de déceler de fluorescence, il faut alors extraire la fluorescéine et la concentrer dans un petit volume de liquide : on peut alors très facilement l'observer.

Concentration de la fluorescéine. — Pour cela nous avons suivi la technique indiquée par M. Diénert. On ajoute à deux litres d'eau à examiner, placés dans une grande ampoule à décantation, 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 200 cc. d'éther sulfurique. On agite vigoureusement et on laisse au repos pendant une demi-heure. L'eau ayant abandonné à l'éther environ 50 0/0 de la fluorescéine qu'elle contenait, est soutirée. On ajoute à l'éther 5 cc. d'ammoniaque dilué au tiers, on agite et on laisse au repos pendant une demi-heure. La solution ammoniacale contient la fluorescéine, on la fait tomber dans un des tubes de notre appareil, on le bouche et l'abandonne jusqu'au lendemain dans l'obscurité, car la lumière altère la fluorescéine d'autant plus vite que la solution est plus diluée. On procède alors à l'examen comme précédemment.

Dosage de la fluorescéine. — Si l'on veut doser la fluorescéine, il suffit de préparer des solutions titrées de ce corps, de les répartir dans une série de tubes en verre blanc identiques à ceux qui servent à contenir les liquides à examiner. On constituera ainsi une échelle de dilutions qui servira par comparaison à doser la fluorescéine avec une approximation très suffisante. Lorsque la limite de perception directe de la fluorescence sera atteinte, il suffira de traiter les dilutions titrées exactement comme l'eau. Le procédé d'extraction étant le même dans les deux cas, la quantité de fluorescéine qui sera extraite restera dans la même proportion et permettra d'effectuer des dosages.

Malgré la simplicité de cet appareil nous avons pu nettement observer et doser la fluorescéine jusqu'à la dilution de cinq cent milliardièmes, au delà il n'est plus possible de se prononcer.

ANALYSE QUANTITATIVE PAR RAYONS X

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 28 Mai 1926.

Par M. DELAUNEY.

Les méthodes de l'analyse chimique permettent de reconnaître et de doser les corps qui ne sont pas chimiquement très voisins. Mais elles deviennent défaillantes lorsque les corps présentent des propriétés très voisines.

Il est difficile de séparer en une seule opération le baryum d'avec le strontium. Mais pour séparer des corps tels que le baryum et le radium, le potassium, le rubidium et le cœsium, les divers éléments du groupe des terres rares, le zirconium et le celtium, il faut recourir à des fractionnements méthodiques, longs et pénibles et dont les résultats ne sont jamais quantitatifs.

Il semble que d'un point de vue quantitatif on puisse s'adresser à l'analyse spectrale. Mais malgré un grand nombre de tentatives, on n'est pas parvenu à fonder, d'après l'intensité relative des raies ou d'après le nombre qu'on en observe dans des mélanges, une méthode quantitative donnant autre chose que des ordres de grandeur.

L'intensité de la lumière sur la surface réduite à une simple raie ne se mesure pas avec une rapidité et une précision suffisante pour permettre des mesures courantes et multipliées, comme celles que des traitements chimiques exigent.

Les spectres infra-rouges permettraient d'y parvenir par l'emploi du bolomètre : mais d'une part, la technique des spectres infra-rouges est encore trop peu avancée pour que l'on puisse formuler à cet égard autre chose que des souhaits, et d'antre part il n'existe encore aucune loi précise qui relie l'intensité d'une raie avec la proportion de l'élément dans la source émettrice.

Le radium par contre se dose parfaitement en présence d'une quantité quelconque de baryum, parce que la radioactivité est une propriété atomique susceptible d'une mesure précise et que le baryum est lui-même inactif.

Ce que je viens de dire illustre ce principe d'après lequel une

propriété physique ne peut être mise à profit que si elle présente le double privilège d'être atomique et quantitativement mesurable.

Les rayons X sont précisément dans ce cas. C'est pour cela que l'on s'est adressé à eux quand on voulu suivre les progrès des fractionnements pour la séparation du celtium et du zirconium. Deux méthodes existent à l'heure actuelle : la première basée sur les propriétés d'émission des différents corps, la seconde reposant sur l'absorption d'une longueur d'onde définie par les différentes matières. Je citerai pour mémoire seulement certaines méthodes proposées par quelques auteurs, mais qui ne semblent pas avoir été utilisées d'une facon courante et fréquente.

I. — Méthode de Coster ou méthode basée sur les propriétés d'émission des différents corps.

A la matière à examiner on ajoute une quantité connue d'un élément dont le numéro atomique est voisin de celui de l'élément à doser dans la préparation. On utilise le mélange ainsi obtenu comme anticathode et l'on fait le spectre de rayons X. De la comparaison des intensités des lignes correspondantes des deux éléments, on déduit la proportion du corps à doser. Coster en effet supposait que les intensités étaient simplement proportionnelles au nombre d'atomes présents dans le mélange. En pratique, toutefois, au lieu de comparer les intensités il a fait varier la quantité de l'élément ajouté jusqu'à ce que les deux lignes aient la même intensité.

Plusieurs critiques peuvent être faites à cette méthode. Daus sou mémoire (*Chemical News*, 1928, 2-127, p. 65), Coster les énumère avec soin et prétend qu'en prenant certaines précautions on peut éviter les nombreuses causes d'erreurs. Il se sert de cette méthode pour déterminer les proportions de celtium dans les minerais qui en contiennent, ainsi que dans les fractionnements qui sont faits par le professeur Hevesy en vue de l'isolement de cet élément.

N'étant pas convaincu de l'exactitude de cette méthode, je me préparais sur la demande de M. le professeur Urbain, à étudier l'importance de chaque cause d'erreur et à voir dans quelle mesure il était possible de les éviter quand a paru dans le *Chemical News*, (mars 1925) le mémoire de MM. Coster et Nishima : « Des faits importants et postérieurs à la précédente publication, disent-ils nous ont démontré la nécessité d'un examen plus serré sur l'exactitude de la méthode » ; et ils avouent que « les hypothèses sur lesquelles repose leur méthode ne sont pas toujours exactes. Le rapport des intensités des lignes diffère quelquefois considérablement du rapport des concentrations chimiques des éléments ». Pour montrer combien les erreurs peuvent être importantes, je reproduirai les résultats obtenus dans deux séries d'expériences.

Ils firent trois mélanges dont les compositions sont données dans la deuxième colonne du tableau. Le spectre de chaque matière fut photographié dans les mêmes conditions. Dans les dernières colonnes du tableau se trouve le résultat du rapport des intensités des lignes $L\alpha_1$ du celtium, et $L\alpha_1$ du tantale.

TABLEAU I.

		0/0	
1°	CtO^2	3.0	1
	TaO^2	2.7	1
	ZrO^2	94.3	»
2°	Ta^2O^5	7.7	1
	CtO^2	3.0	2.5
	ZrO^2	94.3	»
	TaO^2	3.0	3
	CtO^2	2.7	2.5
	La^2O^3	7.0	»
	ZrO^2	87.3	»

TABLEAU II.

Pourcentage en SO^4Ca	4,2;	11,4;	43,6;	88,5
Rapport des intensités $L\alpha_1$, de Sb et de Sn.	1/6;	1/3;	1/2;	1/1

On peut constater que, seulement dans le cas où l'on utilise TaO^2, on obtient la même intensité pour les deux raies, alors qu'on devrait avoir la même intensité dans les trois cas. Ainsi, suivant que l'on utilise des composés différents, on obtient des rapports différents; la présence d'un élément voisin, le lutécium, semble renforcer l'intensité de la raie du celtium. A propos de TaO^2, je me permettrai de faire remarquer que ce corps est assez mal défini, il est presque impossible de l'avoir pur.

La deuxième série d'expériences est résumée dans le second tableau relatif à des mélanges d'oxydes d'étain, d'antimoine et de sulfate de calcium. Les proportions d'étain et d'antimoine étant les mêmes dans chacun des mélanges on aurait dû avoir un rapport d'intensité constant et égal à 1. Or, ce résultat est loin d'être atteint: « Nous constatons, disent-ils, un grand changement d'intensité relative avec la variation de la concentration du troisième élément, sulfate de calcium ». Dans les fractionnements de celtium-zirconium, on a aussi trois éléments celtium-tantale-zirconium. Au fur et à mesure que la concentration du zirconium diminue, le rapport d'intensité des raies du celtium et du tantale peut varier quand le rapport de leur quantité respective demeure constant. Que peut-on conclure quantitativement relativement au succès d'un fractionnement alors qu'il est encore impossible de construire le tableau relatif au mélange ternaire tantale-celtium-zirconium?

Supposant que, malgré les anomalies indiquées précédemment, cette méthode est fidèle, sous prétexte que les intensités relatives des lignes ne sont pas sujettes à des changements *considérables* sous l'action de *faibles* variations dans les conditions expérimentales: variation du courant, variation de la différence de potentiel, variation du temps d'exposition, ils proposent le processus expérimental suivant :

« En pratique, nous imiterons la composition chimique de la

préparation à examiner en mélangeant les *corps chimiquement purs* et nous étudierons au préalable quelles sont les propriétés chimiques relatives des deux éléments à étudier pour avoir des intensités de raies égales. Nous examinerons ensuite la préparation initiale en ajoutant des proportions croissantes de l'élément comparateur jusqu'à obtenir la même intensité pour les deux raies. Le rapport obtenu précédemment entre les proportions chimiques des deux éléments qui donnent des intensités égales sera utilisé comme facteur par lequel il faudra multiplier la concentration de l'élément ajouté pour déduire la véritable concentration de l'élément en question dans la préparation initiale.

« Si l'intensité des raies en question varie avec les proportions du troisième élément, comme c'est le cas, étain-antimoine-sulfate de calcium, toute la série des concentrations devra alors être étudiée. A l'aide de cette table nous pouvons déterminer la concentration de l'étain ou de l'antimoine dans un mélange de sulfate de calcium avec l'un des deux. Si le mélange contient plus de trois éléments la méthode sera plus compliquée, mais le processus sera analogue. »

De plus comme la méthode prend un aspect absolument empirique, ils proposent d'utiliser des lignes non correspondantes et cela pour des raisons photométriques.

Quelques remarques relatives à cette méthode semblent nécessaires.

Tout d'abord, il est clair que le caractère atomique ne joue qu'un rôle effacé. Nous avons vu en effet que le rapport obtenu entre les intensités des raies dépend d'une part des composés chimiques dans lesquels les éléments se trouvent engagés, et d'autre part de la présence d'éléments voisins dont l'effet est d' « exaspérer » la propriété émettrice d'un des métaux. Les influences sont considérables et aucune loi ne permet de prévoir non seulement leur ordre de grandeur mais leur sens. D'une manière plus générale, nos connaissances sur les propriétés utilisées dans cette méthode sont très imparfaites. On ne sait pas encore si l'intensité d'une raie émise par son élément est proportionnelle au carré ou à la puissance 3/2 de la différence entre la tension appliquée au tube et la tension critique de la raie en question, c'est-à-dire la tension minimum à partir de laquelle cette raie est émise. On n'est même pas sûr que le coefficient de proportionnalité soit rigoureusement le même pour deux éléments. Voici l'opinion de M. de Broglie dans son ouvrage sur les rayons X : « cette partie de l'étude des rayons X n'a encore été abordée que très incomplètement et la question demande encore des recherches ».

En second lieu nous ignorons presque tout relativement aux phénomènes chimiques et physiques provoqués par les rayons cathodiques sur la matière utilisée comme anticathode.

Ainsi pendant le temps d'exposition la matière à analyser peut être le siège de réactions chimiques sur lesquelles nous ne savons encore rien.

Un troisième fait sur lequel je désire attirer l'attention, c'est la température très élevée à laquelle se trouve porté le foyer d'anti-

cathode. Corter et Nishima attribuent les résultats singuliers signalés plus haut à la disparition d'atomes. « Après un temps d'exposition très court disent-ils, un état d'équilibre s'établirait et alors le nombre d'atomes de chaque élément produisant des rayons X demeurerait constant ». La fidélité de cette méthode serait due à cet état de régime. Je rappellerai enfin les résultats obtenus relativement à la dissociation de l'oxyde de zirconium ; on a montré (Four électrique et chimie, Lebeau) que vers 2400° la zircone se dissociait en Zr et O^2. Les études relatives à Ta^2O^5 et TaO^2 n'ont pas encore été faites.

N'ayant encore fait aucune expérience relative à cette fidélité, c'est-à-dire concernant le fait que les intensités relatives des raies ne sont pas sujettes à des changements *considérables* sont l'action de *faibles* variations dans les conditions expérimentales, je m'en tiens provisoirement à ce que les auteurs ont dit eux-mêmes de leur méthode. Mais étant donné la complexité des phénomènes, je crois que la question exige encore des recherches.

Enfin d'un point de vue purement pratique, je me permettrai de souligner la complexité de la méthode sous la nouvelle forme proposée par Nishima et Corter. L'étalonnage quand il est possible, prend un temps relativement considérable et il faut plusieurs jours pour faire une analyse. D'ailleurs il faut un apprentissage assez long pour savoir bien conduire l'appareillage nécessaire pour faire une spectrographie de rayons X suivie de mesures micrométriques. La conduite seule d'un tube à rayons X démontable est toujours délicate et pleine de surprises souvent désagréables.

Méthode d'analyse chimique quantitative par absorption d'un faisceau monochromatique de rayons X.

Avant d'exposer le principe de cette méthode, je rappellerai très sommairement les lois qui régissent l'absorption d'un faisceau monochromatique des rayons X par des écrans constitués par un corps simple. Ces lois ont été établies à la suite d'un grand nombre d'expériences et se trouvent vérifiées au millième.

Supposons que dans le rayonnement complexe émis par une ampoule à rayons X, nous avons isolé un faisceau monochromatique. On peut définir relativement à cette longueur d'onde, tout comme pour les rayons lumineux, un coefficient exponentiel d'absorption μ par la relation :

$$I = I_0 e^{-\mu x n} \qquad (1)$$

dans laquelle I_0 est l'intensité du faisceau incident, I est celle du faisceau après son parcours à travers l'écran, x l'épaisseur de l'écran, n le nombre d'atome gramme par centimètre cube.

Les propriétés de ce coefficient μ sont extrêmement simples et remarquables. Tout d'abord il est rigoureusement atomique, c'est-à-dire le même au 1/1000 près quel que soit l'état physique de l'élément absorbant ou quel que soit le composé chimique lequel se trouve engagé le corps simple absorbant.

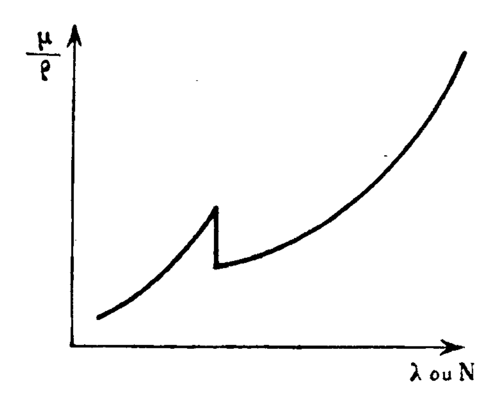
μ varie considérablement d'une part avec la longueur d'onde uti-

lisée et d'autre part d'un élément à l'autre. En effet ce coefficient est relié à λ et au numéro atomique par la relation :

$$\frac{\mu}{\rho} = CN^3\lambda^3 + \frac{\tau}{\rho}$$

ρ étant la densité du métal. En sorte que des éléments chimiquement voisins et de ce fait appartenant en général à une même colonne verticale de la classification de Mendeleeff auront des coefficients d'absorption très différents.

Enfin il subit, lorsqu'on fait varier soit la longueur d'onde, soit le numéro atomique, de brusques discontinuités. Si l'on porte en abscisses les longueurs d'onde ou le numéro atomique et en coordonnées la valeur du coefficient d'absorption divisé par ρ, on obtient des courbes dont l'allure est donnée par la figure ci-dessous :



Une loi très simple relie la valeur de la fréquence de discontinuité avec le numéro atomique de l'élément absorbant. La racine carrée de la fréquence est proportionnelle au numéro atomique, le coefficient de proportionnalité étant le même pour tous les éléments. Nous verrons dans la suite comment il est possible de mettre à profit cette dernière propriété.

Principe de la méthode.

Tout d'abord si une certaine préparation contient un seul élément à doser, nous pouvons en déterminant I_0 et I fixer la concentration de cet élément en appliquant l'équation (1).

Dans le cas ou l'on a deux éléments différents dont les coefficients respectifs sont μ_1 et μ_2 et les nombres d'atomes grammes par centimètre cube n_1 et n_2, la relation suivante doit être vérifiée :

$$I = I_0 e^{-(\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)x}$$

car chaque élément absorbe comme s'il était seul. Si l'on utilise une autre longueur d'onde convenablement choisie on aura une deuxième relation :

$$I' = I'_0 e^{-(\mu'_1 n_1 + \mu'_2 n_2)x}$$

I, I_0, I', I'_0, et x ayant été mesurés et connaissant μ_1, μ_2, μ'_1, μ'_2 on pourra de ces deux équations déduire n_1 et n_2, c'est-à-dire faire l'analyse chimique quantitative du mélange. On peut d'ailleurs substituer à l'une de ces 2 équations, une équation se rapportant à quelque autre phénomène d'ordre chimique ou physique.

Si l'on a trois ou plus de trois éléments, il faudra avoir autant d'équations que d'inconnues. Toutefois la méthode se simplifie dans le cas où un ou plusieurs des éléments présents auraient un coefficient d'absorption très petit et négligeable vis-à-vis de celui des autres. Il en sera ainsi pour les éléments de poids atomique très faible : carbone, hydrogène, azote, oxygène. Il en sera de même pour les éléments dont l'absorption coïncidera avec le début de l'une des discontinuités.

Cas où les corps à doser peuvent être mis en solution.

Dans l'étude du principe de la méthode, la plus grosse cause d'erreur semble provenir de la détermination de l'épaisseur x de l'écran. En pratique cette mesure ne se fait pas et l'erreur qui en résulterait est complètement éliminée. Dans cette méthode tout se fait par voie comparative et les mesures sont toutes relatives. C'est la condition fondamentale pour avoir des mesures précises et d'exécution aisée.

Pour exposer la marche d'une analyse, nous prendrons comme exemple le cas d'un mélange de chlorure de baryum et de chlorure de strontium.

Une petite cuve est placée sur le faisceau monochromatique. Pendant toutes les opérations cette cuve restera à la même place. Il faut d'abord étalonner l'appareil. A cet effet on remplit la cuve d'eau distillée et on mesure l'intensité I_0 du rayonnement après traversée de cette dernière. On remplace l'eau distillée par une solution contenant une quantité connue de chlorure de baryum et l'on mesure de nouveau l'intensité I du rayonnement émergeant. La différence entre les deux valeurs I_0 et est strictement attribuable au chlorure de baryum en solution. On doit donc écrire :

$$I = I_0 e^{-(\mu_{BaCl^2} \cdot x)n}$$

équation qui permet d'obtenir $\mu_{BaCl^2} \times x$. On procède de la même manière pour le chlorure de strontium et l'on obtient $\mu_{SrCl^2} \times x$.

Résolvons d'abord le problème relatif à une solution contenant une quantité inconnue, soit de chlorure de strontium, soit de chlorure de baryum, mais non les deux à à la fois. On remplit la petite cuve de la solution et l'on mesure l'intensité I' du rayonnement émergeant ; on a alors :

$$I' = I_0 e^{-(\mu_{BaCl^2} \times x)n'}$$

équation qui donne immédiatement la valeur de n cherchée.

Dans le deuxième problème, il s'agira de déterminer les quantités respectives des deux composés. On introduit le mélange à analyser

dans la petite cuve ; ou mesure l'intensité I″ du rayonnement après traversée et l'on applique la relation :

$$I'' = I_0 e^{-(\mu_{BaCl^2} n_1 + \mu_{SrCl^2} n_2)x}$$

On a ainsi une première relation entre n_1 et n_2; pour avoir une seconde relation, nous utiliserons une autre radiation de longueur d'onde convenablement choisie, ou même plus simplement nous déterminerons par voie chimique la somme des quantités de baryum ou de strontium contenues dans la solution.

Lorsque le mélange contient trois ou plus de trois éléments à doser, il faut établir autant d'équations que le problème comporte d'inconnues. Pour cela on peut se servir de relations obtenues par voie chimique ou par voie physique. Toutefois la méthode se simplifie dans un très grand nombre de cas.

1° Les sels en solution sont bien définis. C'est le cas du chlorure de strontium et du chlorure de baryum par exemple. Il est inutile de doser séparément Ba et Cl ; on détermine le coefficient global d'absorption du sel, comme cela a été expliqué plus haut.

2° La solution contient en excès des réactifs étrangers. On pourra éviter leur dosage en les choisissant tels que leurs coefficients d'absorption soient négligeables vis-à-vis de ceux des corps à doser.

3° Un ou plusieurs des éléments présents ont des coefficients d'absorption très petits et négligeables. On peut dès lors, considérer ces éléments privilégiés comme inexistants dans le mélange. Il en est ainsi toutes les fois que les éléments ont un numéro atomique inférieur à 20 (calcium) pour des radiations de courtes longueurs d'onde.

Cas où les corps à doser se présentent sous l'état solide.

Nous supposons que la matière est homogène, pour cela il suffira de l'avoir réduite en poudre fine. Un alliage pourra être utilisé à l'état compact.

Pour faire l'analyse d'une poudre, on pourra opérer comme pour les solutions, en utilisant une petite cuve d'épaisseur suffisamment faible, ceci afin de ne pas réduire trop considérablement l'intensité du rayonnement. L'épaisseur de la cuve à employer pourra être d'autant plus grande que les coefficients d'absorption des constituants seront plus petits. La principale difficulté provient du remplissage de la cuve, le tassement de la poudre doit être régulier. Je n'ai pas encore fait beaucoup d'expériences dans ce cas. Il est important de signaler la simplification qui a lieu quand les éléments se trouvent sous une forme chimique définie. Une simple pesée donne la somme des éléments à doser.

Pour l'analyse d'un alliage la question de l'homogénéité ne se pose pas en général, mais pour obtenir de bons résultats il est indispensable que l'échantillon utilisé se trouve sous forme de plaque ayant une épaisseur bien définie sur une surface ayant environ 2 ou 3 centimètres carrés. La détermination de cette épaisseur doit être faite avec toute la précision désirable. La plaque métal-

lique sera intercalée sur le trajet du faisceau en un endroit bien défini et toujours le même. Le problème se simplifie également ; une équation nous est fournie par la mesure de la densité, opération pouvant être faite en quelques minutes et donnant le 1/500.

Discussion de la méthode.

A plusieurs reprises lorsque j'ai parlé des longueurs d'onde à utiliser j'ai ajouté « convenablement choisies ». Nous allons voir en effet que ce choix joue un grand rôle.

Pour la commodité des mesures il est nécessaire d'avoir un rayonnement aussi intense que possible; nous utilisons en conséquence les raies appartenant à la portion discontinue du spectre. On sait en effet que celui-ci se compose, d'une part d'un spectre continu indépendant de l'anticathode et d'un spectre discontinu constitué par un certain nombre de raies caractéristiques de l'anticathode utilisée. Ces raies sont rangées en série K, L, M. La plus pénétrante, c'est-à-dire celle de plus petite longueur d'onde appartient à la série K. Pour rendre aussi faible que possible la perte d'énergie due à l'absorption de l'air et des surfaces de verre que le rayonnement traverse nous choisirons les raies K. Lorsque l'on aura à faire l'analyse de substances constituées par des éléments ayant un numéro atomique assez élevé on pourra prendre des anticathodes de tungstène ou de platine. L'anticathode de molybdène sera réservée aux cas où les corps ont un poids atomique assez faible.

Il ne faut pas songer à utiliser des radiations dont les longueurs d'onde sont supérieures à 0,8 Å. Les pertes d'énergie deviennent considérables et la sensibilité des appareils destinés à la mesure de l'intensité du rayonnement n'est plus suffisante. D'autre part il devient nécessaire de diminuer considérablement l'épaisseur x de la cuve. Nous verrons en effet que cette épaisseur doit satisfaire certaines conditions.

Relativement à la détermination du coefficient global d'absorption $a = (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2)x$ du mélange, nous remarquerons que la mesure porte sur le rapport $\frac{I_0}{I}$ c'est-à-dire sur e^{-a}. Un simple calcul montre que l'erreur absolue sur a est égale à la somme des erreurs relatives sur I_0 et I. L'erreur relative sera d'autant plus petite que a sera plus grand. Toutefois comme I et I_0 sont mesurés sur la même échelle il est difficile de rendre a plus grand que 2 ou 3. Nous devons donc choisir l'épaisseur de la cuve et la longueur d'onde à utiliser en rapport d'une part avec la concentration moyenne des solutions à étudier, et d'autre part avec le coefficient des corps en solution. Lorsque le numéro atomique des éléments dépasse 30, l'épaisseur de la cuve doit être d'environ 1 cm. et on peut utiliser des anticathodes de tungstène ou de platine. Le faisceau utilisé ayant une surface inférieure à 2 cm^2, 2 cc. de solution suffisent ; l'analyse peut donc se faire avec quelques centigrammes de matière.

Si l'on utilise plusieurs longueurs d'onde pour la détermination

de la composition d'un mélange, il faut que les équations à résoudre ne conduisent pas à une indétermination. Il pourrait en être ainsi si le choix de ces longueurs d'onde était fait arbitrairement. D'une manière générale il faut utiliser de préférence de courtes longueurs d'onde.

Lorsque le mélange est constitué par deux éléments dont les poids atomiques sont très voisins, la méthode est défaillante. Dans ce cas on peut utiliser l'existence des discontinuités d'absorption de telle sorte que l'un des corps absorbe beaucoup et l'autre peu. Ces discontinuités d'absorption peuvent d'ailleurs servir pour l'analyse de certains mélanges à l'aide de deux radiations ayant des longueurs d'onde voisines. C'est le cas du mélange celtium-zirconium; la raie $K\alpha_1$ du tungstène appartient au début de l'absorption L du celtium, tandis que la raie $K\alpha_1$ du platine appartient à l'absorption K de ce dernier. Les coefficients d'absorption du celtium pour ces deux radiations sont très différentes et les deux équations ne sont pas indéterminées.

Pour mesurer I et I_0 avec la plus grande précision possible, il faut que l'ampoule à rayons X demeure stable pendant toute la durée d'une mesure. La plus grosse cause de trouble correspond à la variation du chauffage du filament. On sait en effet que l'émission thermionique se produit à partir d'une certaine température, c'est-à-dire à partir d'un certain courant de chauffe. Au delà l'émission croît comme la puissance quatrième de la température, les moindres variations d'intensité du courant de chauffage, c'est-à-dire de la force motrice de l'appareil électrique générateur du courant de chauffe correspondent donc à de très grands changements dans l'intensité du courant traversant l'ampoule. On l'évite si le courant de chauffe est fourni par des accumulateurs.

La constance de différence de potentiel de haute tension joue également un rôle important dans la stabilité du tube; ayant quadruplé le nombre de condensateurs utilisés j'ai obtenu une amélioration considérable.

Pour réduire encore l'influence des variations de la différence de potentiel des accumulateurs il est nécessaire de choisir le régime électrique de marche du tube à rayons X. On sait en effet que l'intensité des radiations du spectre discontinu est proportionnel d'une part à l'intensité I du courant traversant l'ampoule et d'autre part à $(V-V_0)^{\frac{3}{2}}$, V étant la différence de potentiel aux bornes du tube et V_0 le potentiel critique de la série considérée. Si l'énergie fournie au poste demeure constante on conçoit la possibilité de choisir des valeurs pour V et I telles que les variations d'intensité de la radiation provoquée par la variation de l'un des deux facteurs soient compensées par celles que produit la variation corrélative de l'autre facteur.

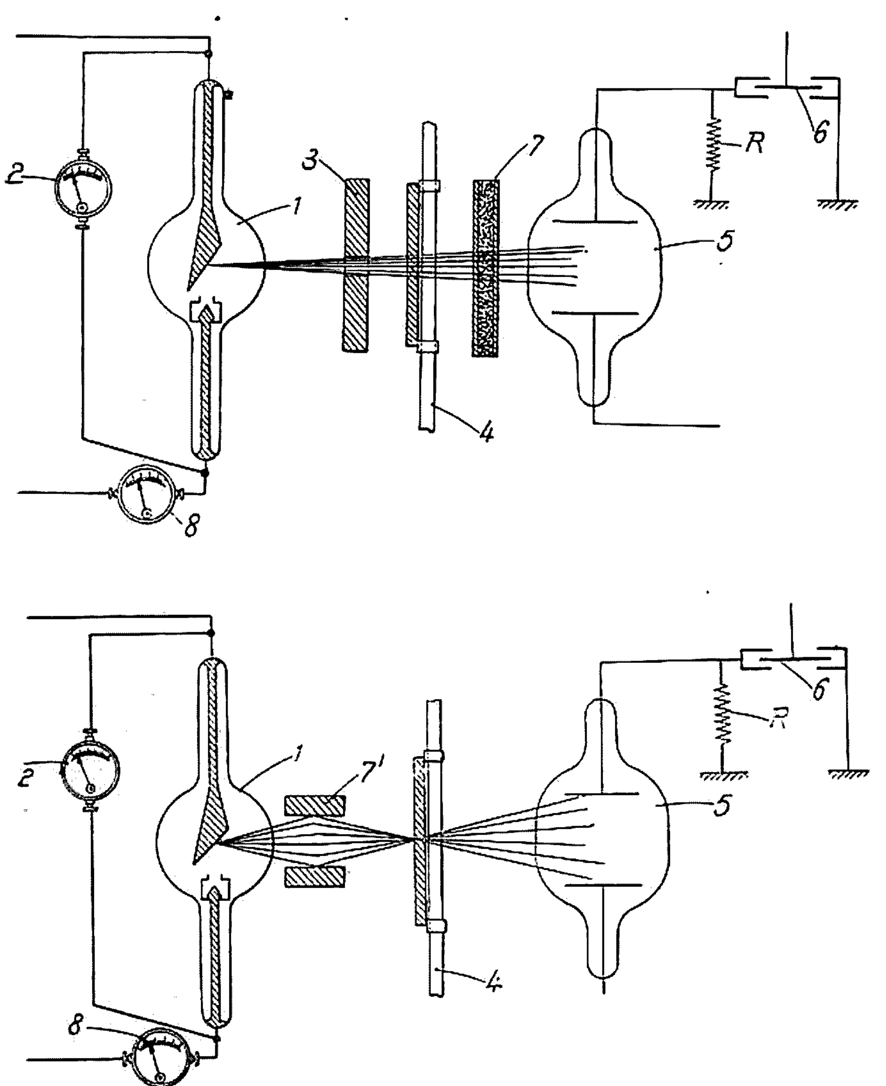
Appareillage.

Je décrirai sommairement l'appareillage nécessaire. En dehors du poste générateur de haute tension continue, il se compose :

1° D'un tube à rayons X, tube Coolidge ordinaire tel que la mai-

son Gaiffe, Gallot et Pilon en fabrique, l'anticathode pourra être de molybdène, de platine ou de tungstène.

2° D'un sélecteur constitué soit par un filtre (il est possible en effet de trouver des matières qui recevant le rayonnement complexe de l'ampoule ne laissent sortir que des radiations pratiquement monochromatiques) soit par des cristaux de sels gemme (on se base ici sur le phénomène de réflexion sélective). Pour les petites longueurs d'onde (anticathode de tungstène ou de platine) il est commode d'utiliser le dispositif employé par Sir Ernest Rutherford (1).



(1) Sir Ernest Rutherford et F. Da Andrade, *Phil. Mag.*, 1914, t. 2, p. 263.

3° De la petite cuve dont j'ai parlé et dont le volume peut varier entre 1 et 5 centimètres cubes.

4° Du système détecteur se composant d'une chambre d'ionisation à xénon sous la forme que M. Dauvillier (1) lui a donnée et d'un électromètre monté avec fuite au sol.

Par ce dernier procédé en effet on ne mesure pas le courant d'ionisation mais le produit de ce courant par la résistance de la fuite, c'est-à-dire une différence de potentiel. Cette méthode statique est plus commode que la méthode dynamique, elle permet en outre d'obtenir une précision très supérieure, lorsque le choix de la résistance de fuite est convenable. Jusqu'ici j'ai utilisé des mélanges de xylol-alcool ; il est important de prendre certaines précautions pour éviter les variations rapides de la résistance. Les variations lentes n'ont aucune importance, les mesures nécessaires à une analyse pouvant être faites en moins d'un quart d'heure. Je suis en train d'essayer de remplacer les substances liquides par des résistances solides, l'ivoire semble donner des résultats assez satisfaisants.

Résultats d'expériences.

Les nombres suivants donnent une idée de la précision sur laquelle on peut compter :

Mélange de $BaCl^2$ et $SrCl^2$. Analyses faites à l'aide de la raie K_α du tungstène.

1re *série* (163gr,5 de baryum au litre; 190gr,2 de strontium au litre).

	I_0	I	Observé	Calculé
Solution de $BaCl^2$	47,4	8,7	$a_{Ba} = 0,737$	»
— de $SrCl^2$	42,1	16,1	$a^{Sr} = 0,417$	»
75 cc. de $BaCl^2$ / 25 cc. de solution de $SrCl^2$	43,5	9,4	0,655	0,657
50 cc. — de $BaCl^2$ / 50 cc. — de $SrCl^2$	43,2	11,3	0,582	0,577
37cc,5 — de $BaCl^2$ / 108cc,5 — $SrCl^2$	42,7	13,7	0,493	0,491

L'erreur relative est inférieure au 1/100.

2e *série* (16gr,55 de Ba au litre; 19gr,02 de Sr au litre).

	I_0	I	Observé	Calculé
50 pour 100 de $SrCl^2$ / 50 — de $BaCl^2$	39,2	34,7	0,053	0,051
25 — de $SrCl^2$ / 75 — de $BaCl^2$	39,2	34	0,061	0,066
5 — de $SrCl^2$ / 95 — de $BaCl^2$	39,3	33,2	0,073	0,072

(1) Dauvillier, *Revue générale de l'Electricité*, 14, 8 décembre 1923, p. 887-902.

L'erreur relative est en raison inverse du coefficient global d'absorption de la solution. Les erreurs relatives observées sont de l'ordre du 1/10, ce qui est bien conforme à ce qui pouvait être prévu puisque la concentration de ces solutions est 10 fois plus petite que celle des solutions correspondant à la première série.

Mélange de KCl et de KBr.

	I_0	I	Observé	Calculé
Solution de KBr	29,3	9,5	0,489	»
— de KCl	29,3	24,4	0,795	»
10 cc. de KBr / 20 cc. de KCl	29,3	17,6	0,2214	0,2177

Erreur relative < 1/100

Mélange de KI et de KBr.

	I_0	I	Observé	Calculé
Solution de KI	29,9	2,1	1,154	»
— de KBr	29,9	9,8	0,485	»
10 cc. de KI / 20 cc. de KBr	29,9	5,9	0,705	0,708
10 cc. de KI / 10 cc. de KBr	29,9	4,6	0,813	0,819
20 cc. de KI / 10 cc. de KBr	29,9	3,8	0,908	0,931

Erreur relative < 1/100

Nous avons, M. le professeur G. Urbain et moi, appliqué cette méthode à des mélanges de zirconium et de celtium. Le problème est un peu différent des précédents étant donné que le coefficient du celtium est inconnu. L'étalonnage se fera en utilisant d'une part une solution de zirconium pur et d'autre part une solution contenant un mélange de zirconium-celtium dont on aura au préalable déterminé la composition en mesurant le poids atomique par voie chimique. Une légère correction doit être apportée dans l'analyse d'un mélange celtium-zirconium en proportion inconnue du fait que les solutions contiennent toujours un excès d'acide. Le dosage de la quantité d'acide par voie chimique se fera d'une manière grossière puisqu'il n'interviendra dans les calculs qu'à l'état de terme correctif. On peut même éviter cette complication en choisissant convenablement l'acide. L'acide azotique ou un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium sont bien indiqués puisqu'ils sont formés de corps simples de numéros atomiques très petits.

J'ai entrepris sous les conseils de M. G. Urbain l'étude d'anciens fractionnements de terres provenant d'un traitement du xénotime, ces terres étant dysprosifères et erbifères; les résultats seront recou-

pés à l'aide de mesures faites à la balance magnétique et de mesures faites par une méthode d'analyse quantitative fondée sur la largeur des bandes d'absorption du spectre visible des terres rares que j'ai pu mettre au point.

En résumé, dans cette méthode, les conditions jugées nécessaires au début de ce mémoire ont été réalisées. Les propriétés utilisées sont rigoureusement atomiques comme le montrent les études récentes de Richtmyer (*Phys. Rev.*, 1921, t. **1**, p. 228 et 1921, t. **2**, p. 13) et d'autre part bien étudiées. La mesure des intensités d'un rayonnement X par la méthode d'ionisation et spécialement à l'aide d'un dosimètre absolu de M. Dauvillier est très simple et très précise. L'appareil étant étalonné, ce qui est toujours possible même lorsqu'un des éléments est inconnu à l'état pur, il faut quelques minutes pour faire la lecture et par suite pour avoir le résultat de l'analyse. Pour terminer je me permettrai de vous citer une applition de cette méthode à la recherche des défauts d'homogénéité dans des objets d'origines diverses.

Localisation rapide et mesure de l'importance des défauts d'homogénéité de matières diverses.

La méthode d'analyse qui vient d'être exposée permet, en la modifiant légèrement, de mettre en évidence les défauts d'homogénéité d'un grand nombre de substances par exemple dans les pièces métallurgiques (tapures, soufflures, ségrégations, trempe irrélière).

1° *Schéma de l'appareil.* — Il se compose :

1° D'une ampoule à rayons X à anticathode de tungstène ;

2° D'un écran de plomb percé d'une fente ou d'un trou placé devant l'ampoule ;

3° D'un sélecteur constitué par un filtre en tantale ;

4° D'un chariot portant la pièce à étudier ;

5° De la chambre d'ionisation de M. Dauvillier qui sert à mesurer l'intensité du rayonnement qu'il reçoit.

2° *Marche d'un examen.* — La manœuvre consiste à déplacer la pièce de manière à interposer sur le faisceau les différentes parties. Tant que la portion traversée est saine, le spot de l'électromètre demeure immobile et au moment ou dans le volume intéressé se trouve un défaut on constate un brusque déplacement du spot (les phénomènes utilisés n'ont aucune inertie).

3° *Sensibilité.* — Deux raisons contribuent à rendre la méthode sensible.

1° Existence d'un facteur d'amplification du défaut. Des lois énoncées dans la première partie, on peut déduire que la déviation due au défaut que l'on recherche est proportionnelle à celui-ci ; dans le cas de l'acier ou de la fonte on a ;

$$\text{déviation du spot} = \frac{\text{importance du défaut}}{\text{surface de la fente}} \times 10^3$$

avec une fente de deux dixièmes de millimètre, on obtient une

déviation de un centimètre pour un défaut ayant un volume de 1/50 de millimètre cube. En prenant une fente plus étroite, on pourrait mettre en évidence des défauts plus petits.

2° Importance de l'utilisation d'une radiation monochromatique. Lorsque l'on emploie tout le rayonnement de l'ampoule, les radiations correspondant à une longueur d'onde plus grande sont plus absorbées et par suite sont pour ainsi dire inexistantes dans le faisceau émergeant; elles ne jouent donc aucun rôle. Au contraire les radiations de longueur d'onde plus petites que celle utilisée sont plus pénétrantes, elles prédominent donc dans ce qui reste après traversée de la pièce à l'étude; leur présence réduira la sensibilité du fait que le coefficient qui leur correspond dans l'équation (2) est inférieur à 1.000, d'autant plus petit que leur longueur d'onde est plus faible. Cette influence devient très gênante quand on a à examiner de grosses pièces de métal, étant donné qu'il est nécessaire alors de maintenir aux bornes du tube à rayons X de grandes différences de potentiel.

L'épaisser maximum d'acier que l'on peut examiner par cette méthode dans l'état actuel est de l'ordre de 6 cm. Par contre les études pourront se faire sur 20 ou 30 cm. d'aluminium, de magnésium, ou d'un alliage tel que le duralumin.

Une tapure de quelques centièmes de millimètre a donné au moment où elle passait sur le faisceau une variation de 18 à 52 centimètres. De cette mesure j'ai déduit la largeur de cette tapure; la vérification au micrographe Le Chatelier fut très bonne.

Il me reste à exprimer ma gratitude à M. le professeur Urbain qui a bien voulu m'aiguiller sur ce sujet et dont les conseils et les encouragements m'ont été d'un grand secours. Je désire également exprimer mes remerciements à la Fondation de Rothschild qui nous a accordé les crédits nécessaires pour poursuivre cette étude. Enfin je remercie M. Lepape et M. Dauvilliers de leurs conseils et de l'amabilité qu'ils ont mis pour me permettre de réaliser les chambres d'ionisation à xénon dont le rôle est capital dans ce travail.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 AVRIL 1926

Présidence de M. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Paul ROSE, Jan KROLIKOWSKI, C. POMONIS, Karel VIGNATI, Mlle W. EGOROFF.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. FLEURET, Chef du laboratoire de Chimie de la Société « Le matériel téléphonique », 217, rue de Tolbiac, Paris (13e), présenté par MM. WAHL et MARQUIS.

M. le professeur WERNADSKY, de l'Académie des Sciences de Leningrad, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Charles MAILLARD, 7, cours d'Herbouville à Lyon, présenté par MM. GILLET et FOURNEAU.

MM. Robert C. GOODWIN, Conant Hall ; Nelson K. RICHTMEYER, 1697, Cambridge Street; Percy L. JULIAN, 53, Parker Street; Stephen I. DARLING, 1697, Cambridge Street; Dr William L. BILLILAUD, 1105, Massachussets Avenue, à Cambridge, 38, Mass., présentés par MM. Harold BLATT et Ch. MOUREU.

M. César TOGNONI, étudiant en chimie, 1581, Calle Gallo à Buenos-Ayres, présenté par MM. MM. C. A. ABELEDO et V. DEULOFEU.

Mlle Nina ADRONIKOWA, assistante au laboratoire de chimie de l'Institut d'Apiculture, rue Tschaïkowskaïa, 14, app. 6, Kharkoff, présentée par MM. E. KHOTINSKY et J. TELEBOW.

Est proposé pour être membre auditeur :

M. Louis BLANC, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, présenté par MM. MATIGNON et CHAUDRON.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Etude sur les sulfures de zinc phosphorescents, Thèse de Doctorat de A.-A. Guntz.

Rayons X et composés organiques à longue chaîne. Recherches spectrographiques sur leurs structures et leurs orientations, Thèse de Doctorat de J.-J. Trillat.

Action de l'acide picrique sur les pinènes. Thèse de Doctorat en pharmacie de A. Adida.

Recherches sur les méthylalcoylglycérines, de G. Morel.
Sur le dosage de l'amidopyrine, de la caféine et de la quinine, de M. F. L. Knichowiecka.

Trois plis cachetés ont été déposés : n° 426, par M. Suprin, à la date du 30 mars 1926 ; n° 428, par M. Groh, à la date du 4 avril 1926 ; n° 427, par M. Muraour, à la date du 15 avril 1926.

M. le Président informe la Société de la mort de Philippe Landrieu, ancien membre du Comité. Il rappelle en quelques mots les travaux du défunt et présente à sa famille les condoléances de la Société.

M. Moureu donne lecture des paroles suivantes, qu'il a prononcées aux obsèques de notre Collègue :

Messieurs,

Si la fin subite de Philippe Landrieu a été pour tous une douloureuse stupéfaction, elle a été particulièrement cruelle à ses familiers de tous les instants, qui avaient pour ce savant à l'esprit si pénétrant, pour ce passionné de la Science, pour cet homme modeste timide et doux, foncièrement bon et généreux, une estime profonde et une vive affection. La veille encore, il était au milieu de nous, dans ce vieux laboratoire de Chimie organique du Collège de France, où il était entré il y a un quart de siècle et où je puis dire qu'il passait sa vie. Et brusquement il nous a quittés, en pleine production scientifique, laissant en large voie de développement une œuvre de haut intérêt, et laissant aussi la désolation dans ce milieu de jeunes chercheurs dont il avait fait, en quelque sorte, sa seconde famille.

Landrieu débuta dans la vie scientifique aux côtés de Marcelin Berthelot, qui l'initia à la discipline sévère de la thermochimie, et c'est en collaboration avec lui, ainsi qu'il aimait à le rappeler avec une légitime fierté, que l'illustre chimiste publia son dernier travail. Dans la suite, Landrieu poursuivit avec Jungfleisch de longues et délicates expériences sur différents acides bibasiques, qui aboutirent à la connaissance de l'état véritable des sels en solution.

Après la terrible tourmente, durant laquelle il rendit à la Défense Nationale tous les services qu'on pouvait attendre de son talent et de son dévouement, il reprit avec ardeur ses études de thermochimie. La célèbre bombe calorimétrique de Berthelot ayant été accidentellement détruite, Landrieu résolut de créer un type nouveau, qui, tout en présentant les avantages de l'appareil original, fût accessible aux modestes ressources de nos laboratoires. Les essais, combien laborieux et combien périlleux, furent couronnés d'un succès complet. La nouvelle bombe est grandement appréciée. Demain elle sera classique.

Non moins méritoire a été la création d'un calorimètre adiabatique vraiment simple et pratique. Grâce à cet appareil, grâce aussi à toute une technique qu'a établie Landrieu avec l'aide de son

fidèle collaborateur, M. François Baylocq, les limites de sensibilité des déterminations calorimétriques courantes ont pu être considérablement reculées, et l'on peut aujourd'hui compter, pour ces sortes de mesures, sur une approximation du millième. C'est presque la conquête d'une décimale. Désormais, l'on pourra dans tous les laboratoires, exécuter des recherches de mécanique chimique de haute précision.

L'outil forgé, Landrieu s'était mis aussitôt en devoir d'en tirer parti. Divers résultats importants n'ont pas tardé à consacrer l'excellence de la méthode.

Possédant une connaissance approfondie des règles de la Thermodynamique, il se sentait attiré surtout par les problèmes d'isomérie et de photochimie, envisagés du point de vue énergétique. Et le souvenir restera longtemps des belles conférences qu'il a données au Collège de France et à la Société Chimique de France sur ces grandes questions, dont la difficulté n'a d'égale que la maîtrise avec laquelle il les traitait.

Un maître, certes Landrieu l'était. Ses travaux lui avaient valu, et jusque par delà nos frontières, une solide renommée, et les thermochimistes les plus réputés venaient l'entretenir de leurs efforts et solliciter ses conseils.

Grand est le vide que produit la disparition de cet érudit et habile investigateur. C'est un précieux élément de vitalité, une réelle force que perd la Science française en sa personne. Reconstituer, si possible, ce centre de recherches qu'il avait fondé, continuer et développer son œuvre, telle sera la tâche à entreprendre qui seule honorera dignement sa mémoire et apportera quelque consolation à sa famille éplorée.

Sur de nouveaux dérivés de la naphtoquinone.

M. Wahl, au nom de M. R. Lantz et au sien fait une communication sur de nouveaux dérivés de la naphtoquinone.

Ces auteurs ont décrit précédemment (1) une série de dérivés diarylиminés de la naphtoquinone dont le premier terme possède la constitution I. Ces composés sont caractérisés par la mobilité du groupement aryliminé fixé en 1 que les acides minéraux éliminent déjà à froid :

(I) $N-C^6H^5$ (en 1, double liaison), $-OH$, $N-C^6H^5$ (en 4) — (II) NH (en 1), $-OH$, $N-C^6H^5$ (en 4)

Cette réaction est générale quelle que soit la nature du groupement aryliminé. Il était intéressant de vérifier si le terme le plus simple, dans lequel NR est remplacé par NH, se comporte de même. Or ce composé (II) n'est pas connu, et les méthodes qui permettent d'ob-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 37, p. 890.

tenir son analogue oxygéné, ne sont pas applicables, car les matières premières, comme l'imino-naphtoquinone-1.2 ou son acide 4-sulfonique, ne sont pas connues davantage. Quand on oxyde l'amino-1-naphtol-2 ou son acide 4-sulfonique, on obtient des dérivés de la naphtoquinone, dépourvus d'azote.

Or les auteurs ont pensé qu'en opérant ces oxydations non plus en milieu acide, mais en milieu neutre, il y avait quelque chance d'obtenir les dérivés iminés et qu'on pourrait déceler leur présence en les engageant dans une combinaison stable, aussitôt formés.

En effet, en oxydant l'acide aminonaphtolsulfonique-1.3.4 en solution alcaline bicarbonatée, en présence d'aniline, ces conditions se trouvent réalisées. L'oxydant le plus convenable est l'oxygène de l'air ou l'oxygène pur. Il suffit donc d'agiter violemment la solution précédente dans une atmosphère oxydante pour observer la formation d'un précipité jaune cristallin, dont la quantité augmente rapidement.

Celui-ci essoré, recristallisé, forme des feuilles jaune orangé de formule $C^{16}H^{12}ON^{2}$. (Trouvé 0/0 : C = 77.54; H = 4.94; N = 11.36. Calculé : C = 77.4; H = 4.8; N = 11.3). C'est donc bien l'*imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone* attendue formée suivant la réaction :

NH^2 — —OH — SO^3H $\xrightarrow{+O}$ NH — =OH — SO^3H $\xrightarrow{C^6H^5NH^2}$

NH — —OH — N-C^6H^5 $+ SO^2 + H^2O$

Ainsi, on a du même coup, obtenu l'imine cherchée, et démontré la formation intermédiaire de dérivés iminés, lors de l'oxydation de l'acide aminonaphtolsulfonique. La même reaction a lieu avec l'aminonaphtol.

L'imine précédente présente bien les caractères des composés de ce groupe, en particulier, la sensibilité vis-à-vis des acides minéraux qui hydrolysent le groupe NH.

Ces réactions sont générales, en ce sens qu'on peut remplacer l'acide aminonaphtolsulfonique par ses dérivés, et d'autres amines peuvent être substituées à l'aniline.

Action de l'α-picoline sur les chloroiridites alcalins.

M. Guillot expose ce qui suit :

M. Delépine avait montré que la pyridine réagissait facilement sur les iridohexachlorures (chloroiridites) alcalins, en solution

aqueuse, pour donner successivement $[IrCl^5Py]M^2$, en une minute à 100°, puis $[IrCl^4Py^2]M$ en une heure, puis $[IrCl^3Py^3]$ en 50 heures. A 40°, la réaction est simplement ralentie (monopyridiné en quelques heures, dipyridiné en 24 heures). Ces complexes, stables, étaient facilement isolables, après évaporation à sec à 100°, pour chasser l'excès de pyridine.

L'auteur a étudié l'action, dans les mêmes conditions, de l'α-méthylpyridine (α-picoline), et obtenu des résultats sensiblement différents : à 40° on aboutit à des produits amorphes résinoïdes de structure inconnue. A 100° la réaction se rapproche de celle que donnait la pyridine, mais les complexes α-picolinés, beaucoup plus fragiles, sont altérés, dès leur formation, si on évapore leur solution en présence de la picoline en excès. Tandis que si, après avoir laissé agir la picoline seulement pendant le temps nécessaire, on en neutralise exactement l'excès par l'acide chlorhydrique, on peut arrêter la réaction aux stades mono- et disubstitués, alors que l'attaque brutale conduit surtout au trisubstitués. A partir de $(IrCl^6)(NH^4)^3$ il se forme ainsi d'abord $[IrCl^5(\alpha Pic)](NH^4)^2$, puis $[Ir(H^2O)Cl^3(\alpha Pic)^2]$ puis enfin $[IrCl^3(\alpha Pic)^3]$, et l'attaque ne se poursuit pas plus loin.

On n'a pu caractériser, dans les produits de la réaction précédente, les dipicolinotétrachlorures $[IrCl^4(\alpha Pic)^2]NH^4$ *cis* et *trans*, prévus par la théorie. On ne peut les atteindre davantage, à partir de $[IrCl^3(H^2O)(\alpha Pic)^2]$, dans lequel on ne peut réussir à remplacer l'eau par une molécule de chlorure. Les deux dérivés pyridinés correspondants $[IrCl^4Py^2]NH^4$ *cis* et *trans* sont au contraire des complexes stables vis-à-vis de l'eau qui, même bouillante, ne les attaque pas immédiatement.

Enfin $[Ir(H^2O)Cl^3(\alpha Pic)^2]$, inattaqué par HCl concentré employé seul, cède au contraire facilement ses (αPic) à la quantité seulement théorique d'HCl, quand on est en présence d'un grand excès de chlorhydrate de picoline. On peut aussi remonter à $[IrCl^5(\alpha Pic)](\alpha PicH)^2$ puis à $[IrCl^6](\alpha PicH)^3$.

Ces faits montrent que deux bases organiques homologues, aussi voisines dans leurs propriétés physiques et chimiques habituelles que la pyridine et l'α-picoline, peuvent, quand on les introduit dans des sels minéraux complexes, se comporter d'une manière profondément différente.

Sur les propriétés thermiques du soufre visqueux.

M. Mondain Monval expose ses déterminations expérimentales des chaleurs spécifiques et des chaleurs de refroidissement du soufre liquide et du soufre visqueux ainsi que celle de la chaleur de transformation du soufre liquide en soufre visqueux à 160°, transformation que mettent en évidence les courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre à cette même température. L'auteur a déterminé les quantités de chaleur abandonnées par 1 gr. de soufre porté à une série de températures (variant de 50° à 275°) en se refroidissant jusqu'à la température ambiante, soit 15°, au sein d'un calorimètre. Il résulte de ces expériences que la transforma-

tion du soufre liquide en soufre visqueux, vers 160° se fait avec une absorption de chaleur très notable, qui correspond à $2^{cal},8$ par gramme. La chaleur spécifique moyenne du soufre liquide est de 0,22 ; celle du soufre visqueux 0,29. Enfin l'auteur peut tirer de ces expériences, comme chaleur de transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique, $2^{cal},7$ et $2^{cal},9$ par gramme comme chaleur de fusion du soufre monoclinique.

SÉANCE DU VENDREDI 14 MAI 1925.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. FLEURET, VERNADSKY, Charles MAILLARD, Robert C. GOODWIN, Nelson K. RICHTMEYER, Percy L. JULIAN, Stephen I. DARLING, Dr William L. BILLILAUD, César TOGNONI, Mlle Nina ADRONIKOWA.

Est nommé membre auditeur :

M. Louis BLANC.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. G. GAIN, maître de Conférences adjoint à la Faculté des Sciences, 54, boulevard Saint-Jacques, à Paris, présenté par MM. MARQUIS et NOMBLOT.

M. Joseph BLUMENFELD, directeur général de la Société des produits chimiques de terres rares, présenté par MM. G. URBAIN et V. AUGER.

MM. Melvin A. PERKINS, Massachusetts Institute of technology, Cambridge, 39, Mass. (U. S. A.); Willard L. Mc EWEN, Conant Hall, Cambridge 38, Mass. (U. S. A.), présentés par MM. Ch. MOUREU et H. BLATT.

M. Ricardo MONTEQUI, catedratico. Instituto de Santiago (Espagne), présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M. Mario AMADORI, directeur de l'Institut de chimie pharmaceutique de l'Université de Modène, Italie, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Jack L. HUGGET M. A. Sc. attaché au laboratoire de métallurgie générale de l'Ecole supérieure nationale des Mines, 59, rue du Cardinal-Lemoine, présenté par MM. H. LE CHATELIER et G. CHAUDRON.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Albin Haller, nécrologie par M. F. Reverdin, parue dans les Mémoires de la Société de physique et d'Histoire naturelle de Genève.

« *1914-1924, dix ans d'efforts scientifiques industriels et coloniaux*, édité par « Chimie et Industrie » sous la direction de M. J. Gérard.

La petite Industrie chimique, de L. Hackspill et P. Rémy-Genneté (*Editeur* : J. B. Baillière).

Contribution à l'étude des alliages ternaires, thèse de doctorat de M. J. Valentin.

Recherches sur les méthyl-isoindigotines et les méthyl-indirubines, thèse de doctorat de M. Th. Faivret.

Etude sur la désalbumination du sang et des humeurs en vue du dosage de l'azote total non protéique et de son exploration en physio-pathologie, du Dr P. Cristol.

Le dosage de l'arsenic dans les composés organiques, de H. Ter Meulen.

La constante de Vandam appliquée aux laits de bufflesse d'Egypte, de A. Azadian.

Annales de l'Office national des combustibles liquides, 1re livraison.

La chimie des matières colorantes organiques, de P. Castan, (*Editeur* : G. Doin et Cie).

Sept plis cachetés (nos 429 à 435) ont été déposés par M. Joliet aux dates du 26 avril et du 1er mai 1916.

Deux plis cachetés (n° 436) ont été déposés par M. Campardou aux dates du 3 et 10 mai 1926.

Recherches sur l'huile de cachalot et le blanc de baleine.

M. Emile André présente à la Société les premiers résultats d'un travail qu'il poursuit en collaboration aveo une de ses élèves Mlle M. Th. François, sur les huiles retirées des diverses parties du corps du cachalot (huile de tête, huile de lard, huile de chair musculaire).

Les auteurs ont établi :

1° Que les huiles de tête et de lard ne sont pas. comme on l'a prétendu, exclusivement constituées par des éthers d'acides gras et d'alcools de haut poids moléculaire, saturés ou non. Elles contiennent aussi une certaine proportion de glycérides qui s'élève approximativement, pour les échantillons examinés, à 18 0/0 pour l'huile de tête et 13 0/0 pour l'huile de lard;

2° Que l'huile de chair musculaire est surtout constituée par des glycérides dont elle contient 55 0/0 de son poids, le reste étant représenté par des éthers d'alcools de haut poids moléculaire;

3° Enfin que le spermacéti ou blanc de baleine, lui-même, que l'on considère comme étant du palmitate de cétyle, souillé d'un peu de stéarate d'octadécyle, contient une petite quantité de glycérides: les dosages effectués par les auteurs permettent de l'estimer à 7 ou 8 0/0.

Chevreul, qui étudia le premier le blanc de baleine, avait entrevu la glycérine dans les résidus de saponification de cette substance. il déclare en effet qu'elle lui a fourni 1 0/0 environ d'un produit

visqueux soluble dans l'eau, coloré en bruu, mais donc la saveur était plutôt amère que sucrée; il conclut qu'il avait affaire à de la matière organique altérée.

Diverses questions sont posées à l'auteur par MM. FOURNEAU et CARRÉ.

Sur quelques phénomènes de chimie capillaire.

1° M. René DUBRISAY rappelle que les divers acides gras agissent de façon très différente sur les phénomènes superficiels qu'il a étudiés et décrits dans des communications antérieures (Voir en particulier *Bulletin de la Société chimique* 5.6-1925). On peut donc pour ces acides déterminer de véritables indices capillaires, analogues à ceux qui sont employés de façon usuelle dans l'analyse des corps gras. L'auteur cite divers exemples d'application, et montre en particulier qu'il est très facile de distinguer de la sorte l'acide palmitique d'uu mélange équimoléculaire d'acide stéarique et d'acide myristique. De même, le corps décrit par M. Gérard sous le nom d'acide daturique en C^{17} se différencie nettemeut d'un mélange équimoléculaire d'acide de palmitique et d'acide stéarique;

2° Pour expliquer certaines particularités, M. DUBRISAY avait formulé l'hypothèse suivante : un corps soluble dans l'eau et insoluble ou du moins peu soluble dans la benzine doit être d'autant plus fortement adsorbé à la surface de contact des deux liquides que sa solubilité dans l'eau est plus faible. Par voie de conséquence, l'addition de chlorure de sodium ou d'un électrolyte qui provoque le relargage d'une solution savonneuse doit, même à de très faibles doses, accroître la quantité de savon adsorbée. La chose a pu être établie directement en mesurant l'adsorptiou produite par la benzine, soit en présence, soit en l'absence de chlorure de sodium, dans des solutions de laurate et de glycocholate de soude.

Il semble d'ailleurs qu'il y ait là un fait général: diverses substances solides (amiante, silice, etc.) décolorent, eu effet, beaucoup plus nettement des solutions de matières colorantes, lorsque l'on ajoute à ces solutions du chlorure de sodium à faible dose et en tout cas en quantité insuffisante pour produire la précipitation.

A la suite de cette communication, une discussion a lieu à laquelle prennent part MM. Ch. MOUREU, E. ANDRÉ, FOURNEAU, WAHL.

M BOUGAULT a envoyé la note suivante :

Sur l'amide phényl-α-oxycrotonique.
Un exemple d'éther d'hydrate de cétone.

La présente note a pour but de rectifier l'interprétation de certains des résultats publiés dans un Mémoire récent (1).

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1420 à 1436.

L'acide amidé (I), issu de l'action de la soude à froid sur l'amide phényl-α-oxycrotonique, donne par l'action du permanganate de

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\qquad (I) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \\ \qquad\qquad\quad / | \quad \diagdown \\ \qquad\qquad O \;\; | \qquad NH \\ \qquad\qquad\quad \diagdown | \quad / \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad (II) \end{array}$$

potassium, un imide auquel j'ai attribué, dans le Mémoire rappelé, la formule (II).

Je viens de m'apercevoir, à la suite de recherches d'ordre synthétique qui seront publiées prochainement, que cette formule comporte 2 atomes d'hydrogène de plus, ce qui supprime la liaison directe entre les C déjà reliés par un O. La formule de l'imide doit

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad O \qquad NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad / \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad (III) \end{array}$$

répondre maintenant au schéma (III) qui d'ailleurs satisfait mieux que la formule (II) aux chiffres d'analyse publiés *(loc. cit.)*.

J'avais admis cette liaison directe entre les C, déjà unis par l'O, pour tenir compte de la résistance beaucoup plus grande de l'imide, vis-à-vis de celle du composé I, à la saponification alcaline; l'acide amidé (I) est dédoublé, même par les solutions de carbonate de soude en deux molécules d'acide benzylpyruvique, tandis qu'une longue ébullition du composé (III), avec la lessive de soude étendue, est nécessaire pour amener l'hydratation du groupement éther-oxyde d'hydrate de cétone.

Mes nouvelles recherches m'obligeant à maintenir la seule liaison par l'oxygène entre les deux chaînes carbonées, il faut en conclure, que la stabilité de ce groupement éther-oxyde varie dans de larges limites, suivant la nature des chaînes carbonées qu'il relie.

Quoi qu'il en soit, la rectification ci-dessus, dans la formule de l'imide, entraîne des modifications du même ordre pour les composés qui en dérivent: Il en résulte les changements dans les formules :

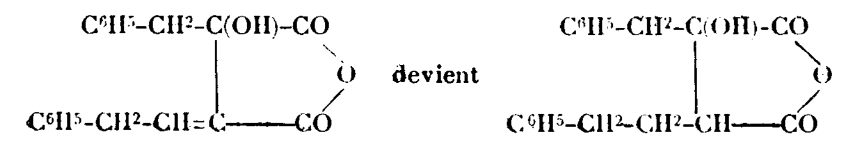
Formules anciennes. — *Formules nouvelles.*

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \\ \qquad\qquad\quad / | \quad \diagdown \\ \qquad\qquad O \;\; | \qquad NH \\ \qquad\qquad\quad \diagdown | \quad / \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \end{array} \quad \text{devient} \quad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad O \qquad NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \quad / \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO \end{array}$$

L'éther méthylique de l'imide ci-dessus est modifié de la même façon :



Les éthers, l'amide et l'anhydride normal de l'acide ci-dessus sont modifiés de la même façon :



Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 29 AVRIL 1926.

Présidence de M. DOUMER.

M. E. MONTIGNIE fait un exposé de travaux relatifs à l'étude de la cholestérine :

1° Essai de rattachement de la cholestérine aux composés contenant les groupes indène, fluorène, ou cyclopentadiène.
2° Action de divers oxydants.
3° Relations de la cholestérine avec les terpènes.
4° Quelques réactions de la double liaison.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

M. JOUNIAUX résume ses travaux sur les variations avec la température de la condensation atomique de l'étain, du cuivre et du plomb.

Rappelant brièvement les résultats auxquels il est arrivé dans l'étude de l'étain et du cuivre, il insiste sur les remarques encore inédites qu'il a faites en son étude du plomb. Il montre en particulier que les variations anormales de la densité de ces métaux à l'état liquide, sont corrélatives d'une polymérie, amorcée à la température d'observation des points d'inflexion de la courbe thermique des volumes spécifiques.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 MARS 1926.

Présidence de M. POQUILLON, *vice-président.*

MM. A. SEYEWETZ et E. CHAIX se sont proposés d'étudier les produits qui prennent naissance dans l'oxydation à froid des matières colorantes en milieu acide. en vue de leur décoloration par l'hypochlorite de soude.

Ils communiquent les résultats de leur première étude relative à l'oxydation des nitrophénols et des amines nitrées qui les a conduits aux conclusions suivantes :

1° Les phénols ou naphtols nitrés sont d'abord chlorés puis oxydés.

2° Les amines nitrées se chlorent sans oxydation ultérieure. Le groupement aminé résiste donc mieux, dans ce cas, à l'action oxydante que le groupement phénolique.

L'exemple de l'acide picramique est caractéristique : ce composé ne donne lieu, en effet, à aucune réaction, tandis que le dinitrophénol et l'acide picrique sont oxydés.

3° Avec les nitrophénols l'hypochlorite alcalin agit d'abord comme chlorurant toutes les fois qu'il y a une position méta libre par rapport à un groupement NO^2, puis il y a destruction du noyau avec formation d'acide carbonique, de chloropicrine et d'acide nitrique qui sont les termes finaux de l'oxydation à froid.

Néanmoins, dans le cas particulier de l'acide picrique où l'OH phénolique est très mobile et toutes les positions méta occupées, l'hypochlorite agit sur l'oxhydrile phénolique en donnant du chlorure de picryle.

4° La vitesse d'oxydation paraît être diminuée par la présence d'un groupement NO^2 en ortho par rapport à l'oxhydrile phénolique, et augmentée par celle d'un groupement nitré en para.

En outre, cette dernière position semble favoriser la formation de chloroquinone. Cette réaction est particulièrement nette dans le cas du dinitro-α-naphtol (Jaune de Martius).

Action du chlorure de cyanogène sur les organomagnésiens secondaires.

MM. GRIGNARD et BELLET ont montré, en 1911-1912, que, d'une manière générale, le chlorure de cyanogène réagissait sur les organomagnésiens en donnant le nitrile correspondant. Cependant, les magnésiens cyclohexaniques faisaient exception, ils donnaient le dérivé chloré, vraisemblablement d'après la réaction :

$$RMgX + ClCN = RCl + (CN)MgX$$

parallèle à celle que donnent d'une manière générale, le bromure et l'iodure de cyanogène.

Depuis cette étude, l'attention de M. Grignard fut attiré sur ce fait que tous les magnésiens qui avaient donné un nitrile étaient primaires, tandis que les magnésiens cyclohexaniques étaient secondaires, et il se demanda si, là, n'était point la véritable raison de cette différence dans le mode de réaction.

M. Grignard a entrepris cette recherche en collaboration avec M. Kaschichi Ono et les résultats ont pleinement confirmé l'hypothèse précédente.

Les magnésiens du bromo-2-propane, du bromo-3-pentane, du bromo-5-nonane, traités par ClCN suivant la technique décrite antérieurement, ont donné le dérivé chloré correspondant avec des rendements d'environ 70 0/0 et, en même temps, 8 à 10 0/0 de nitrile.

Dans la série aromatique, les magnésiens du bromo-1-phényl-1-éthane, du bromo-1-phényl-1-propane, du bromure de benzhydryle, ont donné à peu près la même quantité de nitrile, et des quantités variables de dérivé chloré allant de 42 à 47 0/0.

Le rendement semble être abaissé, au moins en partie, dans ces derniers cas, par le phénomène de duplication du radical qui est assez important :

$$2RX + Mg = R\text{-}R + MgX^2$$

La preuve semble donc bien, dès à présent, être faite que les magnésiens secondaires ne se comportent pas comme les primaires vis-à-vis de ClCN. On ne peut affirmer cependant que cette règle soit absolument générale, car MM. Grignard et Ch. Courtot ont montré que le magnésien de l'indène, bien que secondaire, donne un nitrile par la réaction précédente; mais la constitution de la chaîne est bien spéciale ici.

Il sera intéressant de rechercher si cette anomalie se poursuit sur les magnésiens tertiaires et si d'autres groupements fonctionnels sont capables de réagir différemment sur les différents types de réactifs magnésiens.

On doit enfin noter que le cyanogène, en réagissant sur les magnésiens secondaires précédents, donne les nitriles correspondants comme dans le cas des magnésiens cyclohexaniques.

MM. A. Morel et M. Chambon, au cours de leurs recherches sur les produits de diazotation des acides aminoarylarsiniques et leurs combinaisons, ont obtenu à l'état solide le sulfate et le chlorure de l'acide *p*-diazophénylarsinique. L'existence de ces sels était facile à prévoir, puisque à la suite de la découverte par Ehrlich et Bertheim de la nature aminée de l'atoxyl, la diazotation transitoire de l'acide arsanilique a été pratiquée en solution aqueuse par de nombreux chimistes : Ehrlich et Bertheim, Benda, Fourneau et Oehslin, Hugounenq et Morel, Noelting, Morel et Duteil, Jacob et Heidelberger, Morel et Chambon, etc., pour passer aux azoïques, acides carboxylés, diazoaminés et hydrazones correspondants. Mais leur préparation n'est possible que dans certaines conditions : (température voisine de ± 20° et présence d'un fort excès d'acide minéral), si l'on veut éviter la formation de diazoaminé, au cours de l'appli-

cation de la méthode de Knoevenagel (diazotation par le nitrite d'amyle au sein de l'alcool absolu additionné d'acide minéral et précipitation du sel de diazonium par l'éther). Dans le cas de la préparation du sulfate, l'acide arsanilique ne se dissout pas complètement dans l'alcool, même en présence d'un excès d'acide sulfurique; malgré cela la diazotation se poursuit régulièrement par addition de la quantité théorique de nitrite d'amyle et une vive agitation et l'éther précipite le sel dans un état de pureté suffisant.

L'étude de la diazotation de l'acide *p*-oxy-*m*-aminophénylarsinique, qui est entourée de difficultés plus grandes, pour éviter la formation de diazoaminés, fera l'objet d'une communication ultérieure.

SÉANCE DU 16 AVRIL 1926.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

MM. GRIGNARD et MURET exposent ce qui suit :

Dans une précédente communication (*Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 354) ils avaient montré l'existence de la monochlorhydrine triméthylorthosulfurique $ClSO(OCH^3)^3$. Ils ont constaté que ce corps réagissait vivement sur CH^3OH suivant l'équation :

$$ClSO\begin{cases}OCH^3\\OCH^3\\OCH^3\end{cases} + CH^3OH = CH^3Cl + SO\begin{cases}OH\\OCH^3\\OCH^3\\OCH^3\end{cases}$$

avec un rendement presque quantitatif.

L'acide triméthylorthosulfurique ainsi obtenu n'est pas séparable par distillation, même sous un bon vide; il se décompose par la chaleur. Il se sépare par évaporation de l'alcool dans lequel il reste dissous, et est lavé plusieurs fois à l'éther qui ne le dissout pas. Le produit obtenu n'est pas rigoureusement pur; il a cependant donné à l'analyse des chiffres satisfaisants :

R_m observée .... 31,8 R_m calculée 30,66

l'exaltation peut être due à la présence des groupements (OCH^3) électronégatifs. Susceptibilité moléculaire : $k_m = -963.10^{-7}$; calculé : $k_m = -906.10^{-7}$.

Dans le vide, par l'action de la chaleur, ce corps se décompose en donnant SO^4H^2, $SO^2(OCH^3)^2$ et $(CH^3)^2O$.

Les auteurs ont vérifié que cette décomposition se faisait suivant l'équation :

$$2SO\begin{cases}OH\\(OCH^3)^3\end{cases} = SO^4H^2 + SO^2(OCH^3)^2 + 2(CH^3)^2O$$

Cet acide est un acide fort. A 15°, la méthode des conductivités

électriques a donné pour coefficient de dissociation électrolytique $\alpha = 80$ 0/0 et pour constante de dissociation $k = 0{,}32$.

De même le p_H a été trouvé égal à 1,09.

Ces chiffres caractérisent un acide fortement ionisé; il déplace de leurs sels SO^4H^2, HCl, HI.

Cet acide fortement ionisé est en même temps peu hydrolysable, ce qui est important au point de vue de son analyse hydrolytique.

Le sel de Na a été étudié plus spécialement; il se forme facilement par double décomposition en milieu alcoolique, ou bien encore par action de CH^3ONa sur $ClSO(OCH^3)^3$.

Il est très hygroscopique et se décompose par la chaleur en SO^4Na^2, $SO^2(OCH^3)^2$ et $(CH^3)^2O$. Son analyse hydrolytique, à chaud, a donné des chiffres satisfaisants. Le dosage des méthoxyles par la méthode de Zeizel a donné 2,97 au lieu de 3.

Les auteurs ont essayé de passer de l'acide à l'orthosulfate neutre $SO(OCH^3)^4$, en condensant CH^3I avec le sel d'Ag de l'acide. Ils se sont heurtés à la décomposition par la chaleur du sel d'argent avant sa réaction sur CH^3I.

En s'adressant aux organo-magnésiens, ils ont toujours trouvé, en fin de réaction, les produits de coupure des magnésiens formés.

Ils se proposent de faire agir, à T ordinaire, sur l'acide triméthylorthosulfurique, le diazométhane agent de méthylation puissant.

MM. Meunier et Chambard font part des résultats obtenus dans l'utilisation d'une méthode de déminéralisation de la substance peau, permettant l'élimination complète des électrolytes.

La peau « en tripe », c'est-à-dire débarrassée de l'épiderme, des poils et des tissus adhérents du côté chair, retient énergiquement de la chaux provenant de l'opération du pelanage. Elle est abondamment lavée à l'eau distillée. Ces lavages s'opérant en milieu plus alcalin que le point isoélectrique du collagène, tous les anions présents sont aisément éliminés et la peau ne retient plus que des cations, en particulier le cation Ca^{++}.

A ce moment la peau est soumise à des lavages prolongés dans des solutions saturées d'acide carbonique. La solution saturée d'acide carbonique, possédant une acidité un peu supérieure au point isoélectrique, élimine aisément les cations. La chaux passe ainsi en totalité dans les eaux de lavage à l'état de bicarbonate de calcium. L'opération est achevée quand les eaux ne renferment plus de chaux décelable et que leur p_H est celui de la solution saturée d'acide carbonique (p_H 4). L'anion CO^{4--} s'élimine lui-même par simple exposition à l'air.

La peau ainsi déminéralisée ne subit aucune altération microbienne, quand elle est conservée au sein de la solution saturée d'acide carbonique.

Les auteurs ont déterminé le point de gonflement minimum de la peau de veau ainsi traitée et l'ont trouvé voisin de p_H 5,5.

MM. Locquin et Heilmann poursuivant l'étude qu'ils ont depuis longtemps entreprise (voir *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 821 et 978) au sujet de l'action de certains réactifs azotés sur les cétones

α et β non saturées, exposent quelques-uns des résultats que leur ont fourni l'isobutylidène-acétone et l'iso-amylidène-acétone.

En ce qui concerne l'*isobutylidène-acétone*, Kisjhner (*J. Soc. Ph. Ch. R.*, t. **45**, p. 987-992; Cf, *C. Blatt*, 1913 (2), p. 2133) a décrit comme fondant à 162-163° la semicarbazone qui correspondrait à cette cétone non saturée. MM. Locquin et Heilmann font remarquer que, si par certains moyens détournés qui seront exposés ultérieurement, on peut effectivement obtenir une semicarbazone fondant à 163° et correspondant à une cétone non saturée en $C^7H^{12}O$, ce corps ne saurait être considéré comme étant le dérivé normal de l'action de la semicarbazide sur l'isobutylidène-acétone. En effet, quand on traite dans différentes conditions de l'isobutylidène-acétone (préparée elle-même de diverses manières) par de la semicarbazide, le produit principal de la réaction est toujours un corps se déposant du mélange de pétrole et d'alcool en paillettes fondant vers 121-123°; par cristallisations répétées dans l'alcool, on obtient finalement de belles aiguilles fondant à 126° sur le bain de mercure: ce corps constitue la *semicarbazone normale de l'isobutylidène-acétone*. Des eaux-mères de sa cristallisation, on retire des dépôts à points de fusion moins élevés et mal définis; enfin, en dehors de traces d'*hydrazo-dicarbonamide* qui prennent inévitablement naissance, on peut également isoler une faible quantité de *semicarbazido-semicarbazone* $C^9H^{20}O^2N^6$ très peu soluble dans l'alcool absolu bouillant et fondant vers 188-190° en se décomposant.

On sait qu'une cétone α.β- non saturée donne souvent naissance à 2 semicarbazones isomères. Il se pourrait que le corps fondant à 126° soit l'une des 2 semicarbazones théoriquement possibles, tandis que le corps fondant à 163° constituerait le 2e isomère prévu. MM. Locquin et Heilmann ne pensent pas que cette explication soit la bonne et se préoccupent de déterminer la constitution du corps fondant à 163°. Ils signalent aussi qu'à titre de moyen de contrôle, ils ont préparé la *semicarbazone du cétol* $(CH^3)^2{=}CH{-}CHOH{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$ liquide bouillant, comme l'on sait, à 90° sous 16 mm. Cette semicarbazone, qui n'avait pas encore été décrite, se dépose de l'alcool absolu en cristaux grenus fondant instantanément à 140-147°.

A propos de l'*isoamylidène-acétone*, MM. Locquin et Heilmann ont préparé ce corps, soit par le procédé classique de Barbier et Bouveault (condensation brutale de l'isovalérol avec l'acétone, sous l'influence de la soude), soit par déshydratation du cétol $(CH^3)^2{=}C{-}CH^2{-}CHOH{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$ obtenu lui-même par condensation prudente de l'isovalérol avec l'acétone ordinaire selon le procédé de MM. Grignard et Dubien (*Ann. de Chim.* (10), 1924; p. 289). Ce cétol, déjà décrit par MM. Barbier et Locquin, comme bouillant à 128-132° sous 15 mm. (Congrès pour l'avancement des Sciences, Le Havre 1914), puis par M. Pastureau et Mlle Zamenhoff, comme bouillant à 75° sous 7 mm. (*C. R.*, t. **182**, 1926, p. 325), bout, après une rectification soignée à 104° sous 17 mm., point qu'on retrouve sans changement, même après plusieurs mois de repos. La semicarbazone correspondante $C^9H^{19}O^2N^3$ n'a pas encore été décrite, elle fond à à 139-140° sur le bain de mercure.

En ce qui concerne l'action de la semicarbazide sur l'isoamyli-

dène-acétone, MM. Locquin et Heilmann confirment l'observation de M. Léser (*Bull.*, 1897, t. **17**, p. 108), à savoir que cette cétone donne bien deux semicarbazones isomères, l'une fondant vers 114°, point qui par chauffage à l'étuve peut être élevé vers 118-120°, et l'autre fondant vers 100°.

Alors que MM. Tiemann et Tigges (*Bull.* 1900, t. **33**, p. 562) contestaient l'existence de ce deuxième corps, MM. Locquin et Heilmann font en outre remarquer que la semicarbazido-semicarbazone $C^{10}H^{22}O^2N^6$, appelée antérieurement disemicarbazone, de cette même cétone non saturée fond en se décomposant vers 185° quand on la chauffe lentement, point qui est très voisin de celui indiqué par Tiemann et Tigges (182), mais qui est très différent de celui indiqué par Rupe et Hinterlach (157°) [Rupe et Hinterlach, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 477].

En fait, son point de fusion instantané sur le mercure est situé à 205°.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 25 MARS 1926.

Présidence de M. CANALS, *président*.

M. FONZES-DIACON fait une communication au sujet de la lecture d'une phrase restrictive dissimulée sous une épaisse tache d'encre de Chine, s'étalant sur deux timbres de quittance.

L'examen à la lumière ultra-violette n'a rien révélé pas plus que les photographies fortement agrandies faites à la lumière d'une lampe à filament de tungstène dans une atmosphère de néon; d'autres essais furent encore vains.

Un résultat appréciable, sinon total, a pourtant été obtenu en frottant doucement la surface des timbres tachés à l'aide d'une gomme très souple.

Les caractères de l'écriture ayant creusé de faibles sillons dans la pâte des timbres, quelques lettres sont nettement apparues en noir sur un fond éclairci par le frottement, ces lettres se rapportant à la phrase qui aurait été écrite au moment d'un règlement de compte sous la signature acquittant une facture.

Là où les moyens les plus scientifiques avaient complètement échoués, un simple frottage effectué avec précautions a permis d'affirmer l'existence d'une phrase écrite dissimulée sous une épaisse couche d'encre de Chine.

M. BRUN fait connaître les résultats qu'il a obtenus dans l'étude des mélanges liquides ternaires. Il a étudié comparativement des mélanges d'eau, d'alcool éthylique et d'un alcool entièrement miscible (propanol), très miscible (*i*-butanol), ou peu miscible (alcool isoamylique du fusel), au point de vue des variations des

propriétés physiques de ces mélanges, et a montré l'influence du point critique de miscibilité sur toutes ces propriétés.

Passant ensuite aux mélanges quaternaires, M. Brun a montré comment, à l'aide de la représentation tétraédrique, on peut représenter dans l'espace les équilibres de ces mélanges liquides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 82. — Sur la diffusion des solides; par Pierre HENRY.

(12.5.1926.)

Les travaux de M. H. Weiss (1) ont mis en évidence la diffusion des solides, même fort en dessous de leurs températures de fusion, et les lois auxquelles elle obéit.

I. — *Homogénéisation d'un alliage hors d'équilibre.*

Relativement à l'homogénéisation d'un alliage qui ne possède qu'un seul constituant à l'état d'équilibre (solution solide), mais qui peut être formé de deux, hors d'équilibre, on a pour expression de la vitesse de diffusion (ou d'homogénéisation).

$$V = K a^{T}$$

V : vitesse de diffusion (inverse du temps en heures);
T : température *absolue* à laquelle a lieu le recuit;
K, *a* : constantes.

Les corps déjà étudiés sont :

1. Alliage	Cu	8 0/0 Sn	solution solide et « δ » (hors d'équilibre).
II. —	Ag	14 0/0 Sb	solution solide et Ag^3Sb (hors d'équilibre).
III. —	Cu	1,5 0/0 As	solution solide à concentration non uniforme, sans second constituant.

Les valeurs respectives de K et *a* sont :

	a	K
I	1,0376	$1,8.10^{-15}$
II	1,0324	$4,17.10^{-12}$
III	1,0214	$1,88.10^{-9}$

(1) H. Weiss et P. Henry, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 292; H. Weiss, *Thèse*, Paris, 1923; *Ann. de chim.*, 1923, t. **19**, t. **20**; *Rev. de métallurgie*, 1924, t. **21**, p. 18.

D'autres couples ont été étudiés (Ag-Sn=Au-Sb=Au-Pb=Al-Fe= aciers-Cr=aciers-Tu=) mais les mesures se rapportent non pas à des homogénéisations mais à des pénétrations par contact. Les coefficients n'ont pas la même valeur dans ces deux cas (Ag-Sb par exemple) quoique du même ordre de grandeur.

Les expériences suivantes, exécutées sur un alliage Cu-Ni confirment pleinement cette loi.

Le système Cu-Ni présente une solution solide continue, mais la micrographie d'un alliage refroidi brusquement (c'est-à-dire hors d'équilibre) fournit de belles dendrites d'un aspect classique en métallographie. Comme pour l'alliage Cu-As étudié, il s'agit d'une solution solide à concentration non uniforme, sans autre constituant: par recuit suffisamment prolongé on obtient un métal parfaitement homogène et le moment de disparition des dendrites est facile à saisir.

L'alliage étudié avait la composition pondérale suivante :

Cu..............	51,7	métaux sensiblement purs
Ni..............	48,3	

La technique suivie fut celle décrite par M. H. Weiss. Les recuits furent effectués à des températures s'échelonnant entre 1095 et 827° C. pendant des temps variant de quelques minutes à 10 jours, sur des fragments placés à même le four électrique sans autre protection contre l'oxydation que l'obturation des extrémités du tube laboratoire avec du coton d'amiante. Une fraction très importante des échantillons était oxydée (plus de la moitié pour des expériences de deux jours à 1040° C). L'enrobement des échantillons dans un mélange magnésie-kaolin n'a pas apporté de protection apparente.

L'examen microscopique se faisait sur le reste du fragment, toujours de dimensions suffisantes pour avoir un aspect moyen de la coupe.

La comparaison des échantillons arrivés au même stade d'évolution (juste avant disparition complète des dendrites) fournit, tous calculs faits, les valeurs suivantes des constantes :

a........................	1,0181
K........................	$1,272.10^{-11}$

La comparaison entre les résultats calculés par la formule avec ces valeurs des constantes, et les résultats expérimentaux est consignée dans le tableau suivant :

Températures (centigrade)	Temps observés h. m.	Temps calculés h. m.	
1095	1 33	1 37	
1067	2 5	2 41	échantillons incomplètement homogénéisés
1040	3 55	4 22	
1036	4 50	4 42	
1016	6 30	6 44	
846	155 »	143 10	
827	196 30	201 40	

Un échantillon recuit à 445° C durant 36 jours présenta une variation d'aspect vraisemblablement due à un début d'homogénéisation, le phénomène complet eût exigé, d'après la formule, une durée de 22 ans. Malgré la faible durée du recuit, eu égard à celle requise, ce fait semblerait indiquer que la vitesse de diffusion ne diminue pas plus rapidement avec la température que l'indique la loi, ou tout au moins que si la loi se représente sous la forme :

$$V = K_1 (a_1^T - a_1^{T_0}) \quad \text{(vitesse s'annulant pour } T = T_0)$$

T_0 est bien inférieur à (445 + 273), soit 718

Le temps de recuit à la température de solidification finissante (1230-1240° C. d'après le diagramme) serait d'un peu moins de 8 minutes. Bien qu'en général il doive y avoir apparition momentanée d'une phase liquide, pour un alliage de composition donnée, ce temps sera d'autant plus long que le système sera plus hétérogène, c'est-à-dire que le métal aura été trempé plus fortement; en tout cas il ne sera nul à cette température que pour un alliage homogène.

La durée que prendrait l'homogénéisation complète d'une solution solide rendue hétérogène par trempe à partir d'un état complètement ou partiellement liquide (c'est-à-dire au-dessus du solidus), à la température de solidification finissante — qui est la plus haute température à laquelle on puisse opérer, puisque tout l'espace solidus-liquidus présente des cristaux d'une composition différente de celle du liquide en équilibre avec eux — peut servir de caractérisation de la trempe. Cette caractérisation est indépendante des métaux purs constituant le système et de leur concentration, puisque cette température a la même importance, pour le phénomène en question, quelle que soit sa place dans l'échelle des températures.

En effet, par un refroidissement assez lent pour que les équilibres successifs aient le temps de s'établir, la température de solidification finissante est la première température à laquelle on puisse obtenir, par refroidissement brusque, un alliage homogène; il est impossible d'obtenir une trempe (ségrégation de constituants) au-dessous. On peut donc dire que, par exemple, les températures : 1250° C pour l'alliage Cu-Ni 50 0/0 et 300° C pour Sb-Bi 16 0/0 sont homologues.

Deux facteurs influent sur la trempe :

1° La température à partir de laquelle elle est effectuée.

2° La vitesse du refroidissement.

Le premier facteur se détermine sur le diagramme de fusibilité par un point intérieur à l'espace solidus-liquidus ; à condition que les refroidissements soient identiques, il est possible, pour différents couples de métaux, ou pour des compositions différentes dans le même diagramme d'obtenir des températures produisant des trempes équivalentes en considérant les distances aux lignes du solidus et du liquidus, soit par exemple les rapports $\frac{T-T_S}{T_L-T_S}$ (T_S. T_L. T.

étant respectivement les températures du solidus, du liquidus, de trempe) pour une concentration déterminée.

Le second facteur se détermine par le processus de trempe : vitesses de refroidissement; dimensions, forme de l'échantillon; volume, nature, température du bain de trempe, etc... Si les températures de trempe sont bien définies, on pourra ainsi comparer les vitesses de *refroidissement global* (c'est-à-dire comprenant l'ensemble des facteurs influant sur le refroidissement).

Cette façon de caractériser l'intensité de trempe par la durée de recuit permet de comparer l'état de contrainte :

1° De deux corps semblables trempés à partir d'une même température.

2° De deux corps différents trempés à partir de températures homologues.

3° De corps trempés de façons très différentes, par exemple :

A partir d'une température élevée (voisine du liquidus) et refroidissement lent — à partir d'une température basse (voisine du solidus) et refroidissement rapide — à partir d'une température élevée, par refroidissement rapide suivi d'un revenu.

Ces considérations s'appliquent au cas de trempe envisagé : solution solide hétérogène : concentrations variables ou apparition d'un constituant hors d'équilibre; mais avec des modifications de détail on peut les étendre à la majorité des autres cas : passage au travers d'une ligne de transformation, etc...

En résumé, il semble que l'on ait :

1° La possibilité de préciser et de donner une valeur de l'intensité de la trempe physico-chimique (1).

2° Quand la température et le processus de trempe sont définis, la possibilité de déterminer le revenu (différence des durées d'homogénéisation requises pour l'alliage trempé et l'alliage revenu).

3° Un mode expérimental assez simple, deux mesures d'homogénéisation suffisant, à la précision près, à obtenir les éléments du calcul.

II. — *Expériences sur des cristaux uniques.*

Continuant, en collaboration avec M. H. Weiss, les recherches commencées par lui (2), nous avons essayé, d'une part de mesurer sur des couples métalliques la diffusion à l'état solide en se mettant à l'abri des perturbations dues à la croissance inévitable de cristaux orientés au hasard pendant le recuit, et d'autre part de mettre le phénomène en évidence sur des couples non métalliques, cristaux isomorphes juxtaposés, par exemple.

Dans la première voie les essais ont porté sur les couples Cu-Sb et Ag-Sb.

De gros cristaux provenant de régule d'antimoine, recouverts d'une épaisse couche de cuivre par électrolyse très longue sous faible densité de courant ont été recuits dans un tube scellé en

(1) A. PORTEVIN, *Revue générale des sciences*, t. **34**, p. 700.
(2) *Thèse*, p. 135-140.

verre, dans un vide de l'ordre de $0^{mm},001$ de Hg. Sous l'influence du vide il s'est dégagé une quantité notable d'électrolyte occlus dans la couche de Cu; l'échantillon a été nettoyé puis remis dans un tube sans constater de nouveau dégagement sous l'influence du vide puis de la chaleur. Après un recuit de 5 h. au four électrique à 480° C. on voit par section, polissage et examen microscopique de l'échantillon une pénétration très nette : très régulière perpendiculairement aux plans de clivage; moins régulière, mais d'une épaisseur environ double parallèlement aux plans de clivage.

Il est intéressant de rapprocher ce point de celui signalé à propos des contacts forcés Cu-Sb (1) : le martelage intense avait pour effet de diminuer la pénétration pour Cu-Sb; l'explication proposée admettait que le martelage tend à cliver les cristaux et à les orienter à plat sur la base du cylindre, ce qui revient à dire que la direction de pénétration sera perpendiculaire aux plans de clivage; or nous venons de montrer que cette orientation diminue nettement la vitesse de pénétration.

Des expériences analogues avec Ag-Sb recuit 2 h. à 470° n'ont pas donné de résultats nets. Le contact semble ne pas avoir eu lieu en beaucoup de points. La pénétration est très visible sur d'autres mais il est difficile de dire si elle est plus grande parallèment ou perpendiculairement aux plans de clivage; l'argent déposé électrolytiquement a une tendance à se disposer en aigrettes et la pénétration doit être fonction des directions dans Ag et dans Sb.

Les essais sur des sels métalliques isomorphes ont portés sur les couples ClAg-ClNa et ClO^4K-MnO^4K. Les échantillons étaient formés par recouvrement de cristaux d'un des sels (ClAg-ClO^4K) dans la solution saturée de l'autre sel (ClNa-MnO^4K). Les résultats ont été positifs mais le nombre de facteurs perturbants est grand. En premier lieu se placent l'eau retenue pendant la cristallisation et les gaz occlus qu'un vide poussé et prolongé n'éliminent peut-être pas complètement.

En particulier les cristaux de ClO^4K qui sont restés assez longtemps (5 et 7 jours) dans la solution saturée de MnO^4K et ClO^4K présentent à l'intérieur une zone rouge clair beaucoup plus visible que dans ceux ayant séjourné moins longtemps. Ces zones sont plus larges pour les échantillons recuits (jusqu'à 1 mois à 160° et 220° C) que pour les témoins; mais un examen attentif révèle qu'il existe souvent, au voisinage des surfaces de pénétration de petites cavités qui ont pu contenir pendant longtemps du liquide. D'autres surfaces de contact ne présentent aucune trace de pénétration, ce qui peut être dû à l'absence de liquide (ou vapeur), ou aussi à la présence d'une couche protectrice d'un oxyde de manganèse.

Plusieurs fois des cristaux ont éclaté au chauffage, se pulvérisant complètement, ce qui peut être attribué à une différence des coefficients de dilatation, ou à la présence d'eau retenue au sein du cristal, ou aussi à une cristallisation interne.

Pour le couple ClAg-ClNa il n'est possible d'affirmer, en toute

(1) WEISS, *Thèse*, p. 105 et 109.

rigueur, qu'un point : il se passe un phénomène au contact, sans pouvoir préciser si la pénétration a lieu ou non. Après des recuits de l'ordre de 10 jours à 445° C les bords des cristaux sont parfaitement en contact, sans solution de continuité, la ligne de séparation est légèrement estompée (à peu près comme sur les témoins non recuits) mais il s'est formé une zone complètement opaque, blanche par réflexion, dont la nature n'est pas encore élucidée.

Si donc la diffusion au sein de sels métalliques solides ne semble pas douteuse, son étude se présente délicate et entravée par l'action de nombreux facteurs, pas encore tous bien définis.

Pour des raisons d'ordre matériel ces expériences ont dû être momentanément interrompues, il nous a paru cependant utile de signaler les difficultés que nous avons rencontrées.

N° 83. — Sur les lois de combustion des poudres colloïdales (note préliminaire); par M. Henri MURAOUR.

(17.4.1926.)

En vue de soumettre à une nouvelle étude les lois de combustion des poudres colloïdales nous avons fait exécuter une série d'essais dans une bombe type Krupp. Dans cette bombe d'un grand volume (3l,45), la pression est mesurée par l'intermédiaire d'un ressort prismatique en acier; la flexion de l'extrémité du ressort, au maximum 1 mm. 1/2, est amplifiée et enregistrée par une méthode optique.

Nous avons opéré sur des poudres à la nitroglycérine du type sans dissolvant, qui possèdent sur les poudres à la nitrocellulose le grand avantage d'être homogènes (1).

En vue de vérifier si les mêmes lois de combustion sont applicables à des poudres ayant des températures de combustion très différentes, nous avons opéré avec trois échantillons, ayant respectivement comme composition :

Echantillon 31. — Poudre à haute température d'explosion :

	0/0
Nitrocellulose soluble	50
Nitroglycérine	50
Aniline en sus	1

Echantillon 32. — Poudre à température d'explosion normale :

	0/0
Nitrocellulose (11,5 0/0 d'azote environ)	67,5
Nitroglycérine	27,5
Centralite (2)	5,0

(1) Comme nous l'avons antérieurement montré le centre d'un brin de poudre à la nitrocellulose brûle plus lentement que la surface partiellement dégélatinisée par les trempages. Le phénomène est particulièrement accentué pour les poudres épaisses (voir notamment *Mémorial de l'Artillerie Française*, 1925, note, page 460 et graphique page 474).

(2) La centralite est la diéthyldiphénylurée symétrique.

Echantillon 33. — Poudre à base température d'explosion :

	0/0
Nitrocellulose (11,5 0/0 d'azote environ)	60
Nitroglycérine	25
Centralite (1)	15

Le détail des expériences exécutées sera ultérieurement publié ; nous nous proposons simplement aujourd'hui de résumer les conclusions tirées de ces expériences.

Un point important doit tout d'abord être noté : *les lois de combustion ont été trouvées identiques pour tous les échantillons mis en expérience, ces lois sont donc indépendantes de la température d'explosion de la poudre.* Les résultats des expériences sont en parfait accord avec les considérations théoriques suivantes :

Prenons le cas d'une poudre homogène, brûlant par couches parallèles (2) et dont la surface d'émission reste constante pendant toute la durée de la combustion. Admettons en outre, dans une première approximation, que le volume des gaz dégagés à la fin de la combustion est égal au volume de la poudre avant combustion, ce qui signifie que le volume libre de la bombe qui est égal à :

Volume de la bombe — Covolume des gaz dégagés + volume de la poudre non brûlée, reste constant pendant toute la durée de la combustion. Admettons enfin que la poudre brûle au moment où sa surface est portée à sa température de décomposition par le choc des molécules déjà dégagées (3).

Désignons par V^1 le volume libre de la bombe dans une première expérience et supposons que dans un millième de seconde le choc de 100 molécules gazeuses déjà dégagées puisse mettre en liberté 10 nouvelles molécules gazeuses. Traçons pour cette expérience la courbe nous donnant le développement de la pression en fonction du temps cette courbe sera une courbe logarithmique et la raison de la progression sera égale à la puissance 0,1 de ε c'est-à-dire à 1,1052 (ε étant la base des logarithmes népériens).

Supposons maintenant le volume libre de la bombe réduit de moitié, égal à $\frac{V^1}{2}$, le nombre de chocs de molécules dans l'unité de temps sera doublé et en un millième de seconde les 100 molécules gazeuses mettront en liberté 20 nouvelles molécules. La courbe pression-temps sera encore ici logarithmique, mais la raison de la progression sera égale à la puissance 0,2 de ε c'est-à-dire à 1,2214.

Remarquons que dans le second cas le volume libre étant réduit de moitié, la pression finale dans la bombe sera doublée.

(1) Voir la note 2 de la page 840.

(2) La combustion par couches parallèles des poudres colloïdales a été autrefois démontrée dans une étude magistrale par M. Vieille.

(3) Nous désignons par température d'explosion la température des gaz dégagés, environ 2350° pour la poudre normale du type sans dissolvant, par température de décomposition, la température à laquelle la poudre se décompose lorsqu'elle est chauffée très rapidement. Nous montrerons que pour les poudres du type sans dissolvant cette température paraît voisine de 250°.

Nous allons maintenant supposer que tout eu maintenant invariable le volume V^1 nous doublons, pour un même poids de poudre la surface d'émission (pratiquement nous réduirons de moitié l'épaisseur des brins).

En un millième de seconde les 100 molécules gazeuses mettront en liberté, comme dans la seconde expérience, 20 nouvelles molécules et la raison de la progression sera encore égale à $\varepsilon^{0,2} = 1,2214$.

La pression maximum ne sera naturellement pas modifiée.

Nous avons admis, dans une première approximation, que le covolume des gaz dégagés était égal au volume de la poudre avant combustion, en réalité, il n'en est pas ainsi et le covolume des gaz est toujours supérieur au volume de la poudre, il en résulte que pendant la combustion le volume libre de la bombe diminue légèrement. Ce fait entraîne, en dehors de la surélévation de la pression finale, une augmentation progressive de la raison de la progression pendant la combustion, *mais l'expérience montre que, entre 500 kg et une pression inférieure d'environ 200 kg à la pression maximum* (1) *on peut, sans erreur sensible, substituer à la courbe expérimentale une courbe logarithmique théorique, la raison moyenne de la progression étant prise égale à la raison moyenne de la courbe expérimentale entre les deux points considérés.*

Si, pour une poudre et une densité de chargements données, nous connaissons la pression maximum et la raison de la progression il nous est donc facile de calculer la raison des courbes pressions-temps pour différentes valeurs de Pmax. Supposons par exemple, que dans une première expérience la pression maximum soit de 1500 kg., la raison de la progression étant égal à 1,1052 et que nous voulions calculer la raison de la progression pour Pmax. 3.000 kg.

1,1052 étant égal à la puissance 0,1 de ε, et le rapport des pressions max. étant de $\frac{3000}{1500} = 2$.

La raison de la progression pour P max. 3000 sera égal à la puissance 0,2 de ε soit à :

$$2,7183^{0,2} = 1,2214$$

Si en maintenant constante la densité de chargement nous opérons avec une poudre d'épaisseur moitié moindre (surface d'émission doublée) la pression maximum restera égale à 1500 kg. mais la raison de la progression sera, comme dans la seconde expérience, égale à :

$$\varepsilon^{(0,1 \times 2)} = 1,2214$$

Voici quelques chiffres expérimentaux qui montrent que ces conclusions sont vérifiées par l'expérience :

(1) A la fin de la combustion, la poudre perdant sa forme tubulaire ne brûle plus à la surface d'émission constante, ce qui entraîne une déformation de la courbe. Au début de la combustion on constate une perturbation sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir.

Expériences exécutées avec la poudre n° 31
à haute température d'explosion.

Exp. A à $\Delta = 0,1159$. — Pression max. = 1447 kg., raison de la progression entre 518 kg. et 1125 kg. :

$$= 1,1660$$

Exp. B à $\Delta = 0,2029$. — Pression max. = 2788 kg., raison de la progression entre 599 kg et 2562 kg. :

$$= 1,3370$$

A partir de l'expérience A on calcule pour l'expérience à $\Delta = 0,2029$. une raison théorique de : 1,3143.

La pression calculée à partir de la raison théorique serait à 2,562 kg. supérieure de 68 kg. soit de 2,65 0/0 à la pression observée.

Expériences exécutées avec la poudre n° 32
à température d'explosion normale.

Exp. A à $\Delta = 0.1159$. — Pression max. = 1251 kg., raison de la progression entre 514 kg et 1073 kg. :

$$= 1.0632$$

Exp. B à $\Delta = 0.2029$. — Pression max. = 2449 kg., raison de la progression entre 508 kg. et 2238 kg. :

$$= 1,1315$$

A partir de l'expérience A on calcule pour l'expérience à $\Delta = 0,2029$ une raison théorique de : 1,1274.

La press;on calculée à partir de la raison théorique serait à 2,238 kg. inférieure de 94 kg., soit de 4,20 0/0 à la pression observée.

Expériences exécutées avec la poudre n° 33
à basse température d'explosion.

Exp. A à $\Delta = 0,1159$. — Pression max. = 1015 kg., raison de la progression entre 478 et 821 kg. :

$$= 1,0289$$

Exp. B à $\Delta = 0,2029$. — Pression max. = 1990 kg., raison de la progression entre 501 et 1580 kg. :

$$= 1,0591$$

A partir de l'expérience A on calcule pour l'expérience à $\Delta = 0,2029$ une raison théorique de : 1,0574.

La pression calculée à partir de cette raison théorique serait à

1,580 kg. inférieure de 50 kg. soit 3.16 0/0 à la pression observée.

Des considérations exposées ci-dessus on peut tirer une importante conclusion : Désignons par q la raison de la progression, par ε la base des logarithmes népériens et écrivons $\log q = \log \varepsilon \times e$. De la théorie exposée il résulte que :

1° Le quotient de la pression maximum par e doit être, pour une même poudre, une constante (K_1) indépendante de la densité de chargement ;

2° Le quotient de K_1 par l'épaisseur de la poudre doit être une constante indépendante de l'épaisseur des brins et de la densité de chargement et caractéristique de la composition chimique de la poudre.

Nous verrons que ces conclusions sont vérifiées par l'expérience.

Variation de l'aire de la courbe pression-temps.

Considérons maintenant non plus le quotient de la progression mais l'aire totale de la courbe pression-temps, *cette aire peut être considérée comme proportionnelle à la quantité d'énergie cédée par cmq. à la poudre pour la décomposer* Nous voyons immédiatement :

1° Que l'aire totale doit rester constante pour une même poudre tirée à différentes densités de chargement. En effet l'épaisseur de la poudre restant constante, la quantité d'énergie à fournir par cmq. doit rester constante ;

2° Que l'aire totale doit être inversement proportionnelle à l'épaisseur de la poudre.

Ces conclusions sont vérifiées par l'expérience (1), elles sont d'ailleurs une conséquence de la loi de combustion formulée plus haut — si en effet nous reprenons les deux exemples théoriques déjà utilisés :

a) Pression max. 1500 kg. .... $q = 1{,}1052$
b) Pression max. 3000 kg. .... $q = 1{,}2214$

le calcul montre qu'à 3,000 kg. l'aire de la courbe ayant pour raison 1.2214 est égal à l'aire à 1,500 kg. de la courbe ayant pour raison 1,1052. Il montre de plus que pour une même pression l'aire de la courbe *b* est moitié de l'aire de la courbe *a*.

Il est intéressant de rechercher comment varie l'aire de la courbe pression-temps quand, au lieu d'opérer avec des poudres de composition constante à différentes densités de chargement et sous différentes épaisseurs, on opère à densité de chargement et épaisseur constante mais avec des poudres dont la composition varie, la modification de composition pouvant avoir pour effet soit d'élever la température d'explosion (teneur plus élevée en nitroglycé-

(1) Avec une légère perturbation au début de la combustion, perturbation ayant probablement, au moins en partie, son origine dans le fait qu'à basse pression l'apport de chaleur par rayonnement n'est plus, comme nous le verrons, négligeable vis-à-vis de l'apport de chaleur par convection.

rine, diminution du taux de centralite), soit, au contraire, de l'abaisser (teneur plus faible en nitroglycérine ou augmentation du taux de centralite). Dans une première approximation nous admettrons que la variation de composition ne modifie ni la température à laquelle la poudre se décompose, ni sa chaleur spécifique. Nous admettrons de plus que le nombre de calories cédées par les gaz chauds à une paroi froide est proportionnel au nombre de calories contenues dans les gaz, c'est-à-dire proportionnel au nombre de calories Q dégagées par la décomposition de 1 kg. de poudre.

Dans ces conditions l'aire de la courbe pression-temps devrait être, toutes choses égales d'ailleurs, inversement proportionnelle à Q. Nous verrons que cette conclusion théorique n'est vérifiée qu'approximativement par l'expérience. Pour les poudres à forte teneur en nitroglycérine et ne contenant pas de centralite l'aire expérimentale est très nettement inférieure à l'aire calculée, ce qui semble indiquer que la température à laquelle ces poudres se décomposent est très nettement inférieure à la température de décomposition des poudres normales à la centralite. Au contraire pour les poudres à très forte teneur en centralite l'aire expérimentale est supérieure à l'aire calculée, ce qui conduirait à adopter pour ces poudres une température de décomposition un peu plus élevée.

Dans de prochaines Notes nous donnerons le détail des expériences qui vérifient les conclusions que nous venons de formuler.

N° 84. — Influence de la température sur la vivacité de combustion des poudres; par M. Henri MURAOUR.

(30.4.1926).

On sait que le tir avec une poudre préalablement chauffée entraîne dans les armes des surpressions qui peuvent être très élevées. Il est bien évident qu'il ne peut s'agir ici d'une surélévation réelle de la pression par apport de calories. Le nombre des calories apportées par l'échauffement préalable de la poudre est en effet négligeable vis-à-vis du nombre des calories dégagées par la décomposition explosive. Si nous prenons pour chaleur spécifique de la poudre la valeur 0,333 et si nous supposons que la température d'un kilogramme de poudre est élevée de 30°, l'apport de chaleur sera de 10 calories. Or, la décomposition d'un kg. de poudre du type normal sans dissolvant dégage environ 750 calories; l'apport de chaleur dû à l'échauffement préalable de la poudre n'est donc que de 1,3 0/0. Les surpressions observées ont donc une autre origine, elles sont dues à ce que l'échauffement préalable d'une poudre augmente considérablement sa vivacité de combustion. Cette augmentation de vivacité entraîne, si le projectile ne se déplace pas assez rapidement, des surpressions qui peuvent devenir très élevées. Si au lieu d'opérer dans une arme on opère dans une bombe de volume invariable, l'échauffement de la poudre ne produit qu'une augmentation de vivacité sans augmentation notable

de la pression finale (1). Quel est le mécanisme de cette augmentation de vivacité? On la compare d'ordinaire à l'action accélératrice de la température sur une vitesse de réaction, cette comparaison nous paraît assez peu justifiée. Dans la combustion d'une poudre, aussi bien d'ailleurs que dans la combustion d'un mélange gazeux explosif, la vitesse de combustion dépend beaucoup moins de la vitesse de réaction des molécules entre elles que de la vitesse avec laquelle les calories se transmettent de la couche en réaction à la couche non encore portée à sa température de décomposition ou de réaction. Dans le cas d'un mélange gazeux explosif, la transmission de la chaleur se fait par convection et rayonnement. Au moment où dans la couche en réaction la combustion est assez rapide pour que la couche voisine soit portée par compression adiabatique à sa température de réaction, à ce moment s'établit le régime détonant. Dans le cas d'une poudre la couche superficielle est portée à sa température de décomposition par le choc des molécules des gaz déjà dégagés. Pour une composition et une température données des gaz et si nous négligeons l'apport de chaleur par rayonnement, la quantité de chaleur cédée à la poudre n'est fonction que du nombre des chocs des molécules, c'est-à-dire de la pression. On voit, entre parenthèses, qu'on ne peut parler ici réellement d'une vitesse de réaction accélérée par la pression car le phénomène est tout à fait différent de celui d'une réaction entre gaz accélérée sous pression par suite d'un rapprochement des molécules (2). On comprend facilement, dans ces conditions, l'influence considérable d'une élévation de température de la poudre sur la vivacité de combustion.

Admettons en effet, dans une première approximation, que la température de décomposition de la poudre soit de 250°, si, avant d'introduire la poudre dans la bombe, nous la chauffons à 125° nous lui fournissons sensiblement la moitié des calories nécessaires pour la porter à sa température de décomposition. Les gaz n'auront donc plus à apporter que la moitié de l'énergie qu'ils avaient à fournir à la poudre froide. Pour une poudre chauffée à 25° les gaz n'ont à fournir que les 9/10 des calories (3).

On peut faire à cette théorie l'objection suivante : Si l'on cherche à déterminer la température de décomposition d'une poudre en la

(1) En réalité on constate toujours une légère surélévation de la pression due au fait que, la poudre brûlant plus rapidement, la perte par les parois de la bombe est plus faible.

(2) Il nous paraît tout à fait certain, par exemple, que, si la poudre brûlait sous haute pression mais dans un courant de gaz inerte froid entraînant les gaz dégagés, la combustion ne s'effectuerait pas plus rapidement qu'à la pression ordinaire.

(3) Cette théorie explique facilement pourquoi les différents types de poudres ne sont pas tous également sensibles à l'influence de la température. Un même échauffement doit en effet avoir moins d'action sur une poudre qui se décompose à haute température que sur une poudre dont la température de décomposition est peu élevée. Ainsi l'Ammonpulver (mélange de nitrate d'ammoniaque et de charbon), qui se décompose à température plus élevée que les poudres à la nitrocel-

chauffant lentement, on constate que cette température de décomposition varie suivant les conditions de l'expérience, elle est d'autant plus basse que le chauffage est effectué plus lentement. La température de décomposition d'une poudre semble donc une donnée assez mal définie. Cette objection ne nous semble pas devoir être retenue. Le fait que la température de décomposition d'une poudre s'abaisse lorsque le chauffage est lent nous paraît devoir être attribué à l'action catalysante des produits de la décomposition (NO se transformant en NO^2). Il ne prouve nullement que dans le cas d'un chauffage extrêmement rapide, cas de la combustion à la bombe, la température de décomposition n'est pas une caractéristique bien définie. Le fait que les poudres à la nitrocellulose et à la nitroglycérine commencent à se décomposer à des températures bien inférieures à leur température réelle de combustion ne nous paraît pas non plus une objection contre la théorie formulée. Cette décomposition à basse température est tout à fait différente de la combustion à la bombe, elle donne naissance non seulement à des produits gazeux dont la composition est différente de ceux formés en vase clos, mais aussi à un résidu solide considérable, pauvre en azote, résidu que l'on ne retrouve pas dans la combustion à la bombe où la poudre est entièrement gazéifiée.

Un procédé pour déterminer à quelle température est décompose une poudre chauffée rapidement consisterait à introduire un fragment de celle-ci dans un cylindre rempli d'un gaz inerte et muni d'un piston mobile. En échauffant le gaz par compression adiabatique on rechercherait, dans une série d'essais, à quelle température le gaz doit être porté pour que la poudre s'enflamme. Le procédé a été utilisé avec succès pour déterminer la température d'inflammation des mélanges gazeux explosifs, (Voir par exemple : Cassel *Ann. d. Physik.* (4), t. **51**, p. 685; 1916), il paraît utilisable pour la détermination de la température de décomposition des poudres.

Nous avions en 1919 entrepris au Laboratoire central des Poudres une série d'essais en vue de déterminer, par une méthode différente, cette température de décomposition. Le mode expérimental choisi, qui suppose, il est vrai, exacte la théorie formulée plus haut, présente l'avantage de donner en même temps des renseignements intéressants sur la modification de la vivacité de combustion des poudres sous l'influence des variations de tempé-

lulose, est moins sensible que celles-ci à l'action des variations de température. La théorie permet aussi de comprendre l'influence retardatrice considérable qu'exerce l'humidité sur la vivacité de combustion. Vu sa chaleur spécifique élevée l'eau augmente en effet beaucoup par sa présence le nombre des calories à fournir à la poudre pour la porter à sa température de décomposition. Il faut cependant noter que le phénomène est ici assez complexe car, tout au moins dans les poudres à la nitroglycérine, l'eau ne paraît pas répartie uniformément dans la masse, mais exister dans la poudre sous forme de fines gouttelettes distinctes. Aux endroits privés de gouttelettes, la combustion peut s'effectuer normalement.

rature. La méthode consiste à effectuer avec une même poudre deux essais à la bombe, l'un à la température ordinaire, l'autre à haute température. La bombe étant munie d'un système d'enregistrement de la pression en fonction du temps (bombe type Vieille) on déduit des tracés l'augmentation de vivacité due à l'élévation de la température. Il est alors facile de calculer la température à laquelle il faudrait porter la poudre pour obtenir uue décomposition instantanée, c'est-à-dire la température de décomposition. Le calcul s'effectuera en prenant pour base le raisonnement suivant :

Considérons l'aire de la courbe pression-temps, cette aire est proportionnelle à l'énergie cédée à 1 cm² de la surface de la poudre pour la porter à sa température de décomposition ; si la température de décomposition de notre poudre est de 250° et que la poudre soit chauffée préalablement à 125° les gaz n'auront plus à fournir que la moitié des calories, l'aire de la courbe pression-temps sera réduite de moitié, sans que la pression maxima soit sensiblement modifiée. *L'effet sera le même que si nous avions réduit de moitié l'épaisseur de la poudre, c'est-à-dire doublé la surface d'émission en conservant la même densité de chargement.* Si pour la poudre nou chauffée la raison de la progression est de 1,1052 soit $\varepsilon^{0,1}$ elle sera de 1,2214, soit $\varepsilon^{0,2}$ pour la poudre chauffée à 125°. Inversement si en chauffant une poudre à 125° nous constatons que la raison de la progression passe de $\varepsilon^{0,1}$ à $\varepsilon^{0,2}$, ce qui correspond à une réduction de l'aire à la moitié de sa valeur, nous en déduirons que la température à laquelle il faut porter la poudre pour la décomposer est de 250°. Les essais que nous avions entrepris en 1919 dans cette voie ont été interrompus par notre départ pour la Commission Interalliée de Contrôle en Allemagne. Nous croyons cependant intéressant de publier quelques résultats.

On trouvera annexées à cette note (graphique 1) les courbes pression-temps obtenues en brûlant dans une bombe de 150 cmc. une poudre à la nitroglycérine du type sans dissolvant.

La courbe A est celle de l'expérience exécutée à la température ordinaire, la courbe B celle de l'expérience exécutée à 110°. Pour éviter les erreurs que pourrait entraîner une modification de composition de la poudre chauffée, on opérait de la façon suivante : deux échantillons de 30 gr. étaient chauffés pendant 2 heures à 110°, l'un de ces échantillons était introduit rapidement dans la bombe, chauffée elle-même à 110° dans une étuve. La bombe était ensuite fermée rapidement avec le bouchon portant le crusher enregistreur de pression (bouchon non chauffé). Il ne s'écoulait pas plus de 3 minutes entre le moment où la bombe était retirée de l'étuve et le moment de l'inflammation. L'autre échantillon était, après refroidissement, enflammé dans la bombe de 150 cmc. à la température ordinaire.

On a fait figurer sur le graphique les courbes pression-temps calculées soit en partant de la table de tarage statique des crushers (table M), soit en partant de la table dite piston libre Sevran, établie par M. l'ingénieur Burlot (voir *Mémorial des Poudres*,

t. **20**, 3e fasc.). Ce sont les pressions indiquées par cette table que nous utiliserons pour le calcul (1).

Pour l'expérience exécutée à la température ordinaire, la raison de la progression entre 1055 kg. et 2334 kg. est égal à 1,110.

L'exposant de ε est donc égal à 0,10199.

Pour l'expérience exécutée à 110° la raison de la progression entre 1055 kg. et 2234 kg. est égal à 1,191.

L'exposant de ε est donc égal à 0,1748.

Prenons 15° comme température de la poudre non chauffée. Pour

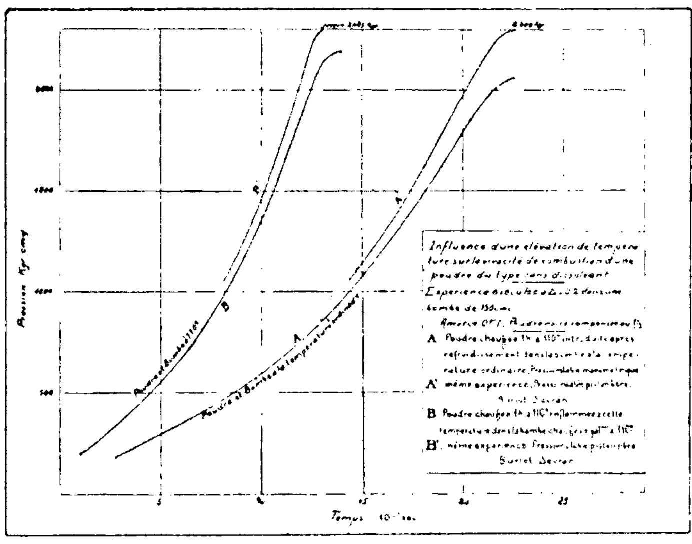


Fig. 1.

la poudre chauffée à 110° l'élévation de température est de 110 — 15 = 95°. En élevant la température de 95°, l'exposant de ε a été multiplié par 1,675, c'est-à-dire que l'aire totale de la courbe pression-temps a été multipliée par $\frac{1}{1,675}$.

En représentant par 100 l'aire de la courbe pression-temps obtenue avec la poudre enflammée à la température ordinaire, l'aire de la courbe obtenue avec la poudre chauffée à 110° est de 59,70. soit une réduction de 40,30 0/0. Pour réduire à 0 l'aire de la courbe, ce qui correspondrait à la décomposition instantanée de la poudre sur toute son épaisseur, l'élévation de température nécessaire serait de : $\frac{95 \times 100}{40.30} = 236°$.

(1) Les pressions indiquées par la table piston libre Sevran sont. jusqu'à 2.500 kg., en accord satisfaisant avec les pressions enregistrées par la méthode Krupp-Schmitz (flexion d'un ressort d'acier et agrandissement par une méthode optique); au-dessus de 3.000 kg. les pressions indiquées par la table piston libre sont certainement inférieures aux pressions réelles (voir *Mémorial de l'Artillerie française* 1925. pages 236 et 237).

La température de décomposition de la poudre serait donc, si la théorie formulée est exacte, de $236 + 15 = 251°$.

Des essais effectués avec des poudres à la nitrocellulose ont montré que ces poudres sont nettement moins sensibles aux variations de température que les poudres à la nitroglycérine. Les variations de vivacité observées conduiraient à adopter pour ce type de poudre une température de décomposition voisine de 340°. Il faut cependant noter que l'expérimentation avec les poudres à la nitrocellulose est assez délicate car, par suite de la présence du dissolvant résiduel et malgré les précautions prises, on n'est jamais absolument certain d'opérer sur deux échantillons complètement identiques.

Si nous considérons comme exacte la théorie formulée nous

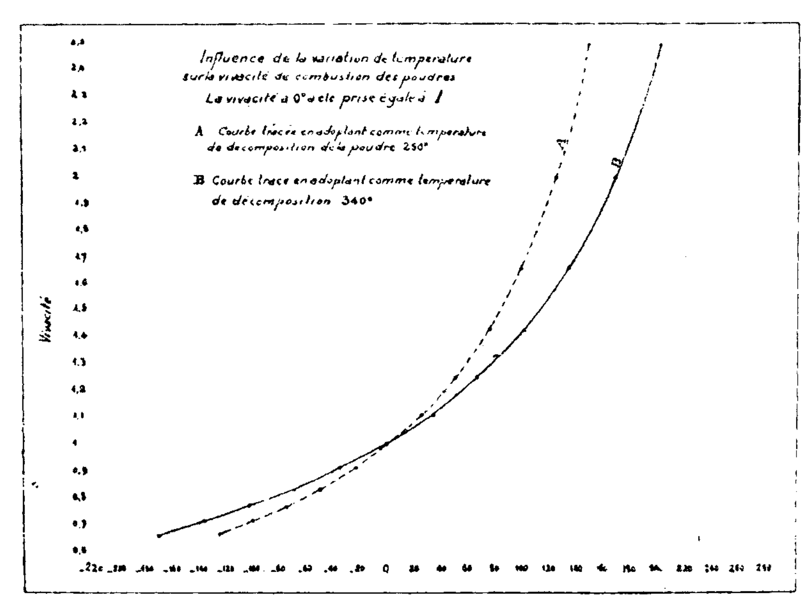


Fig. 2.

pouvons tracer deux courbes (graphique 2) qui nous donneront la variation de vivacité (variation de l'exposant de ε) en fonction de la variation de la température de la poudre. La courbe A correspondrait à une température de décomposition de 250° (cas des poudres à la nitroglycérine du type sans dissolvant), la courbe B à une température de décomposition de 340° (cas des poudres à la nitrocellulose pure) (1). Ces courbes ne sont naturellement données

(1) Des considérations théoriques sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir nous ont amené à cette conclusion que la température de décomposition des poudres à forte teneur en nitroglycérine, sans centralite, devait être très notablement inférieure à celle des poudres du type normal sans dissolvant. La sensibilité aux variations de température de ces poudres devrait donc être encore plus grande. Il y a là une conclusion qu'il serait intéressant de vérifier.

qu'à titre indicatif car il faudrait, pour les déterminer exactement, un nombre d'expériences bien plus grand que celui qu'il nous a été possible d'exécuter.

Signalons en terminant l'intérêt que présenterait la comparaison des résultats obtenus par la méthode indirecte que nous venons de décrire avec les résultats que donnerait la méthode directe de détermination des températures de décomposition par compression adiabatique, méthode que nous avons signalée plus haut.

N° 85. — Action de l'α-picoline sur les iridohexachlorures alcalins. Etude des complexes irideux qui en résultent; par M. Marcel GUILLOT.

(2).4.1926.)

L'action de la pyridine (1) sur les iridohexachlorures alcalins, en solution aqueuse, a été étudiée en détail par M. Delépine, qui a montré qu'il se formait d'abord, en une minute à 100° ou en quelques heures à 40°, un complexe monopyridiné $[Ir^{III}PyCl^5]M^2$ (2). Puis l'action se poursuit, et en une heure à 100°, ou en 24 h. à 40°, on atteint les sels dipyridinés $[Ir^{III}Py^2Cl^4]M$ (3) *cis* et *trans*, qui se forment avec un rendement théorique en présence de chlorhydrate de pyridine. Enfin en 50 h. à 100°, on aboutit au sel tripyridiné $[Ir^{III}Py^3Cl^3]$, et dans les eaux-mères de cristallisation de ce dernier, on trouve un produit amorphe qui semble correspondre à $[Ir^{III}Py^4Cl^2]Cl$.

Tous ces complexes pyridinés sont très stables : on peut les isoler, aussitôt que leur réaction de formation est terminée, en évaporant rapidement à sec au bain-marie bouillant, sans précautions particulières, pour chasser l'excès de pyridine.

M. Delépine m'ayant proposé de faire une étude parallèle, en employant, au lieu de la pyridine, des bases homologues, j'ai d'abord examiné l'action de l'α-picoline sur les iridohexachlorures. Les résultats de cet examen font l'objet de ce travail.

Etant donnée la grande analogie que présentent la pyridine et l'α-picoline dans leurs réactions habituelles, ainsi que dans leurs propriétés physiques, on pouvait s'attendre à rencontrer, dans les deux cas, les mêmes types de sels complexes, et à voir varier seulement des détails de condition de formation et de vitesses de réaction. Or, il en est tout autrement, ce qui prouve que la présence d'un groupe méthyle en α, par rapport à l'azote, suffit à modifier profondément les propriétés globales de la pyridine dans ces complexes. En effet, tandis qu'avec cette dernière base les réactions restent toujours d'une simplicité relative, en ce sens que la presque totalité

(1) Dans toutes les formules qui suivent Py = une molécule de pyridine, et (αPic) = une molécule d'α-picoline).
(2) M. Delépine, *Bull.* [4], 1911, t. **9**, p. 710.
(3) M. Delépine, *Ann. Chim.* [9], 1923, t. **19**, p. 16.

des composés élaborés cristallisent bien, sont stables et peu enclins à se condenser, avec l'α-picoline, au contraire. les réactions semblent être souvent beaucoup moins simples, et n'aboutissent parfois qu'à des produits résineux dont je n'ai pu pénétrer la constitution. Si bien que les substances plus simples que j'ai isolées. et dont je vais exposer les propriétés, ne se forment (exception faite de $Ir(\alpha Pic)^3Cl^3$) que dans des conditions bien définies et d'une manière ordinairement transitoire (1).

Action de l'α-picoline sur les iridohexachlorures alcalins.

Les essais effectués avec les sels de K, Na et NH^4 ayant donné des résultats analogues, nous allons prendre pour type l'action sur le sel d'ammonium.

En se plaçant dans les mêmes conditions de concentration réciproque et de dilution qui avaient permis à M. Delépine de préparer, avec la pyridine, $[Ir^{III}Py^2Cl^4](NH^4)^2$, on atteint d'emblée, avec la picoline, le dérivé trisubstitué $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$ (4 mol. d'α-picoline libre, en présence de 2 mol. de chlorhydrate de picoline, pour une molécule de $IrCl^6(NH^4)^3$ en sol. dans 20 p. d'eau). En un quart d'heure à 100° cette réaction est réalisée. En une heure environ, elle est quantitative. Si on insiste, le tripicoliné reste inaltéré.

On pourrait donc croire que la réaction avec la picoline est simplement beaucoup plus rapide, puisque ce qui exigeait 50 heures avec la pyridine n'en demande plus ici qu'une seule. On est donc amené à essayer de réaliser la réaction à une température plus basse, afin de la ralentir. Mais les résultats obtenus alors (à 40° en 8 à 20 heures, ou à 15-20° en quelques jours) n'ont plus rien de comparable avec ceux qu'on avait à 100° : on voit en effet se former exclusivement des substances résinoïdes, sans qu'il apparaisse de précipités cristallins. Et par évaporation à sec, rapide, au bain-marie, suivie d'épuisement par différents solvants, on ne parvient à extraire, en dehors de l'iridohexachlorure non attaqué, qu'une série de résines : 1°) ppté vert olive A amorphe, insoluble dans la plupart des solvants, 2°) une résine B transparente, dure, brun doré, soluble seulement dans le chloroforme, 3°) une autre résine C, de même aspect, mais soluble seulement dans la pyridine, 4°) des résines solubles dans l'eau en (très petites quantités). En faisant varier la température, la quantité de picoline présente, la durée de réaction et la dilution, on ne parvient qu'à modifier les proportions relatives de A, B et C, mais on n'obtient rien d'autre en quantité appréciable. Et n'ayant pu réussir ni à en dériver d'autres produits qui fussent cristallisés, ni à tirer des conclusions utiles des résultats d'analyses, j'ai dû abandonner leur étude pour chercher seulement à empêcher leur formation.

Me limitant à la réaction effectuée à 100°, j'ai pu constater qu'en ne la prolongeant que quelques minutes et évaporant ensuite, le

(1) L'exposé détaillé de ces recherches figurera dans une prochaine Thèse de Doctorat d'Université (Faculté de Pharmacie de Paris).

plus rapidement possible. à 100°, on obtient, en même temps que $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$, le trichlorure irideux aquodipicoliné $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2 H^2OCl^3]$. Le rendement augmente si l'on n'emploie qu'un léger excès de picoline libre, en présence d'un grand excès de chlorhydrate de picoline. Enfin l'évaporation à 100°, même rapide, ayant l'inconvénient de prolonger le contact de la picoline avec les produits formés, on réussit à arrêter plus exactement la réaction au point désiré, quand. après les quelques minutes de chauffage à 100° nécessaires, on refroidit, pour évaporer ensuite à froid. dans le vide sulfurique. On peut alors extraire des eaux-mères de cristallisation du dipicolinoaquo, un sel soluble dans l'eau, cristallisé en très fines et longues aiguilles, associées en houppes duvetées jaune pàle. qu'il est difficile d'isoler à l'état de pureté, mais qu'une méthode indirecte identifie avec le monopicolinopentachlorure d'ammonium $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](NH^4)^2$.

Enfin les résultats sont encore meilleurs si, au moment voulu, on arrête brusquement la réaction, en neutralisant exactement, par addition d'acide chlorhydrique, toute la picoline restée libre. On peut dès lors effectuer sans précautions spéciales l'évaporation à 100°, puisqu'on n'a plus à craindre de destructions secondaires. Et on recueille, en même temps que $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$ et $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](NH^4)^2$, un beau sel double cubique brun marron, bien cristallisé, qui semble répondre à la formule :

$$(2[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,\ [Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2,\ (\alpha Pic)HCl,\ 3NH^4Cl),$$

ce qui peut s'écrire : $$\left[(Ir^{III}Cl^5)^3(\alpha Pic)\right]^{(\alpha PicH)^3}_{(NH^4)^9}$$

En résumé l'ensemble de la réaction *à 100°* peut donc être décrit de la manière suivante :

La solution limpide, vert-brun foncé de $[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3$, additionnée d'un léger excès d'α-picoline, en présence de chlorhydrate de picoline, reste en apparence inaltérée pendant deux à trois minutes. Puis elle commence à passer lentement au brun-jaune, en même temps qu'un trouble apparaît, et qu'une pellicule irisée se forme à la surface.

1°) Si on prolonge alors le chauffage, le trouble se condense en gouttelettes résineuses liquides, qui se rassemblent dans le fond du récipient en une huile visqueuse orangé foncé. Si on chauffe toujours, en même temps que le liquide surnageant s'évapore, cette huile blanchit peu à peu et se transforme, soit en partie en $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2 H^2OCl^3]$, rose chair. s'il y a un excès de chlorhydrate de picoline dans la liqueur, soit uniquement en $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$, jaune serin, dans le cas contraire. Et l'attaque ne se poursuit pas plus loin.

2° Mais si on arrête le chauffage dès l'apparition du trouble, ou mieux encore, si à ce moment on neutralise exactement la picoline restée libre, on évite la formation de la résine orange. Le liquide évaporé laisse cristalliser $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$ d'abord, puis dans les eaux-mères apparaît $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](NH^4)^2$ qui. en présence d'un excès de $Ir^{III}Cl^6(NH^4)^3$, et de chlorhyd. d'ammoniaque et de picoline,

forme avec eux un sel double cubique $\left([Ir^{III}Cl^6]^3(\alpha Pic)\right)^{(\alpha PicH)^3}_{(NH^4)^3}$ brun-marron. Enfin ces sels sont toujours mêlés de cristaux de $Ir^{III}Cl^6(NH^4)^3$ n'ayant pas réagi, ainsi que d'iridohexachlorure de picolinium $Ir^{III}Cl^6(\alpha PicH^3)$, en prismes mal formés, vert-mousse grisâtre.

Etude des principaux complexes isolés.

1. *Iridohexachlorure d'α-picolinium* $[Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$.

Ce sel se prépare facilement, par double décomposition entre des solutions de $IrCl^6Na^3$ et de chlorhydrate d'α-picoline. Il est plus soluble que le sel de sodium, mais, en présence de (αPic)HCl, sa solubilité diminue beaucoup, et il cristallise le premier, par refroidissement, en prismes mal formés vert-gris. On le purifie par recristallisation dans l'eau. Toutefois, il est difficile de l'obtenir pur, car il retient facilement de l'$Ir^{III}Cl^6Na^3$ et à l'analyse on retrouve du sel de sodium.

Description. — Cristaux transparents gris-vert foncé, quand ils ont quelques mm. de largeur. La poudre microcristalline est au contraire vert-mousse très clair. Ces cristaux ont un contour absolument indistinct quand ils se forment dans l'eau pure. En solution concentrée en chlorhydrate de picoline, la solubilité étant moindre, ils croissent plus régulièrement, et on obtient en quelques semaines de très petits cristaux bien formés d'aspect clinorhombique.

Ils se dissolvent en vert-bouteille dans deux parties d'eau à 15°. Ils sont insolubles dans l'alcool et les solvants organiques.

II. — *Iridomono-α-picolinopentachlorures.*

Iridomono-α-picolinopentachlorure de picolinium $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$. *Préparation* (1). — On commence par préparer une solution concentrée *neutre* de chlorhydrate de picoline. Pour cela on mêle, dans un cristallisoir, les quantités théoriques d'acide chlorhydrique concentré et d'α-picoline pure. On ajoute quelques gouttes de picoline en excès (odeur) et on porte au B.-M. bouillant; on chauffe jusqu'à disparition d'odeur de picoline libre.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit alors :

Irido dipicolino aquotrichlorure...........	3 gr.
Solution concentrée neutre de (αPicHCl)...	10 cc.
HCl 2n..................................	3 cc.
Eau distillée............................	10 cc.

On chauffe au bain d'huile jusqu'à légère ébullition, qu'on maintient sans dépasser. En une demi-heure à trois quarts d'heure, la dissolution est presque complète, et le liquide est devenu rouge

(1) Sur le mécanisme de cette préparation, voir plus loin aux propriétés de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$: action de l'acide chlorhydrique en présence de chlorhydrate de picoline.

orangé très foncé. On laisse refroidir, on décante dans un large cristallisoir et on porte dans le vide sulfurique. Il se forme d'abord en quelques heures de petits cristaux couleur chair de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$. On les sépare au bout de 24 h., et le liquide filtré est de nouveau soumis au vide, pendant plusieurs jours. $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$ cristallise d'abord, en belles houppes massives rouge-rubis par transparence, puis des cristaux vert-gris de $IrCl^6(\alpha PicH)^3$ apparaissent. On arrête quand la solution commence à se produire en masse par cristallisation de $(\alpha Pic)HCl$. On décante le liquide visqueux surnageant, presque décoloré, et on sépare les deux sortes de cristaux par leurs vitesses différentes de solubilité dans l'eau : l'iridohexachlorure se dissolvant très vite, et le monopicolinopentachlorure lentement, bien que sa solubilité soit presque aussi grande. On verse donc quelques cc. d'eau, on jette sur une essoreuse, et on lave rapidement. $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$ reste sensiblement pur. On le purifie définitivement par une recristallisation dans l'eau pure (R^t : 70 0/0 de la théorie).

Description. — Cristaux très biréfringents, d'aspect très variable : lamelles microscopiques en forme de fuseau, plates, régulières, si la cristallisation a été rapide. En masse, l'aspect est alors celui d'une poudre ocre jaune terreux. Si la cristallisation a été lente. gros prismes rouge brun foncé, rouge rubis par transparence.

Ils sont très solubles dans l'eau, quoique lentement, et la colorent en rouge orangé. Insolubles dans l'alcool et les solvants organiques.

Propriétés. — La solution aqueuse est stable même à 100°. L'acide chlorhydrique l'attaque, surtout en présence de chlorhydrate de picoline, pour donner $[Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$.

La solution donne par NO^3Ag un précipité de $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5]Ag^2$ jaune pâle, amorphe, caillebotté, entièrement soluble à froid dans peu d'ammoniaque en donnant une solution limpide jaune clair. (Cet essai permet de déceler des traces de $[Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$ qui, dans les mêmes conditions, donne un résidu peu soluble vert sale de $[Ir^{III}Cl^6][Ag(NH^3)^2]^3$ (1).

La solution aqueuse, additionnée d'eau régale diluée, ne se colore pas immédiatement. Peu à peu, une coloration brune apparaît, qui s'accentue vers le violet-gris foncé (format. de $[Ir^{IV}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)$. Agité avec l'alcool amylique, le liquide lui communique une coloration violet franc intense.

Analyses. — Trouvé : I. Ir 0/0, 29,6 ; Cl 0/0, 27,1 ; II. Ir 0/0, 29,7 ; Cl 0/0, 27,9. — Calculé : Ir 0/0, 29,5 ; Cl 0/0, 27,1 pour $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$.

Iridomono-α-picolinopentachlorures alcalins. — La double décomposition à partir du sel de picoline est très difficile à réaliser, car s'il est très soluble dans l'eau, il le devient très peu dans les solutions concentrées de chlorures alcalins. De sorte qu'en ajoutant à la solution aqueuse de sel de picoline une solution d'un de ces chlorures, puis laissant évaporer, on voit surtout recristalliser le

(1) M. Delépine, *Ann. Chim.* [9], 1917, t. 7, p. 336.

sel de picoline, accompagné de cristaux plus fins du sel alcalin. Ces cristaux sont en général longs et très minces, enchevêtrés, et leur purification ne serait possible qu'en opérant sur de grandes quantités, ce qui n'a pu être fait.

D'autre part on ne peut préparer directement le sel alcalin par action de HCl sur $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$ en présence du chlorure correspondant. La réaction marche en effet moins bien qu'avec le chlorhydrate de picoline. De plus, là encore, la réaction produisant un peu de ce dernier, il se forme du $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, qui cristallise en même temps que le sel alcalin.

Iridomonopicolinopentachlorure d'argent $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5]Ag^2$. — Produit par action de l'azotate d'argent sur la solution aqueuse de sel de picoline, il forme un précipité absolument amorphe, blanchâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et les solvants organiques, soluble dans l'ammoniaque. Il est difficile à sécher et donne alors une poudre ocre pâle.

Analyse. — Trouvé : Ag 0/0, 31,91 ; Ir 0/0, 28,05. — Calculé : Ag 0/0, 31,97 ; Ir 0/0, 28,03 pour $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5]Ag^2$.

La dissolution dans l'ammoniaque est aussi facile que pour le dérivé pyridiné correspondant $[Ir^{III}PyCl^5]Ag^2$. Mais alors que la solution ammoniacale de ce dernier abandonne, par perte lente de NH^3 à l'air, des aiguilles roses de sel d'argent ammonié $[Ir^{III}PyCl^5][AgNH^3]^2H^2O$ (1), il ne se forme ici rien de semblable : on n'obtient dans les mêmes conditions que des produits amorphes mal définis (sans doute par attaque du complexe par NH^3).

Iridomono-α-picolinopenthachlorure de thallium $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5]Tl^2$. — Ce sel se forme aussi facilement que celui d'argent, par action de l'acétate de thallium sur le sel de picoline. Il est également amorphe, insoluble dans les différents solvants, et coloré en blanc jaunâtre. Il est très difficile de l'analyser.

III. — *Complexe cubique* $\left[(Ir^{III}Cl^5)^3(\alpha Pic)\right]\begin{matrix}(\alpha PicH)^3\\(NH^4)^6\end{matrix}$.

Ce sel apparaît dans les eaux-mères de préparation de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$ dans le procédé indiqué plus haut. Il cristallise d'abord du $[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,H^2O$ en cristaux plats, jaune verdâtre, fortement biréfringents; on filtre chaud, et dans le filtrat apparaissent lentement de beaux cristaux cubiques parfaitement isotropes.

Ces cristaux isolés et séchés, se dissolvent facilement dans l'eau, mais la solution évaporée lentement au B.-M., ne restitue par les cubes initiaux : on obtient uniquement une cristallisation de $[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,H^2O$, puis d'aiguilles jaunes très fines et longues, enfin quelques cristaux de NH^4Cl. Mais si à cet ensemble on ajoute un léger excès de solution (neutre) de chlorhydrate de picoline, on voit immédiatement, par évaporation, se reformer les cubes, exempts d'autres cristaux. Il est donc probable qu'on se trouve en face d'un sel double, contenant du chlorhydrate de picoline, lequel

(1) M. Delépine, *Bull.* [4], 1911, t. 9, p. 715.

est relativement volatil et dont le départ détruit l'édifice du sel double.

Les aiguilles longues et fines, entrant dans la composition de ce sel double, ressemblent à celles qui avaient été entrevues dans les eaux-mères de formation du dérivé dipicolinoaquo, et qui n'avaient pu être identifiées à cause de la difficulté de leur purification. Ces dernières donnaient les réactions de l'ion monopicoliné, et je supposais qu'elles représentaient $Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5(NH^4)^2$. Si cette hypothèse est exacte, et s'il y a bien identité entre ces deux produits, en aiguilles de même aspect, on doit pouvoir réaliser la synthèse du sel double cubique en mêlant des solutions de $[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3$, de $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, de NH^4Cl et de $(\alpha Pic)HCl$. C'est bien ce que l'expérience confirme. Par tâtonnements, on détermine le rapport nécessaire d'hexachlorure et de monopicoliné qui est de 2 mol. du premier pour une du second.

Préparation du sel double. — On dissout, dans un grand cristallisoir, 0gr,239 de $[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,H^2O$ et 0gr,164 de $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, dans le moins possible d'eau bouillante. Quand la solution est complète, on ajoute un excès de solution saturée de chlorhydrate de picoline (20 gouttes environ), et on évapore rapidement au B.-M. bouillant, en tournant doucement le cristallisoir pour éviter une cristallisation locale. Quand le liquide devient sirupeux, on voit apparaître de petits cristaux bruns. On retire alors du feu, on refroidit rapidement, et on observe au microscope. On doit voir les cubes, sans autres cristaux. On essore rapidement. On constate que l'eau-mère ne fournit de nouveaux cubes que si on ajoute un peu de NH^4Cl.

On obtient ainsi une poudre microcristalline brun-chocolat. Les cubes paraissent brun-noir dès qu'ils ont quelques dixièmes de noir d'épaisseur. Ils sont anhydres, très solubles dans l'eau, insolubles daus l'alcool et les solvants organiques.

Constitution. — 1° Les conditions de formation montrent que le sel contient $2[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3$ pour $1[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$ avec, en plus, du $(\alpha Pic)HCl$ et du NH^4Cl;

2° Les analyses ont porté sur le produit brut essoré (I) puis sur le même produit lavé à l'alcool et à l'éther (II). Comme elles concordaient, on a fait une nouvelle préparation et le produit a été également lavé à l'alcool (III).

	Trouvé 0/0			
	I	II	III	
Ir	31,1	31,8	31,6	Rapport $\frac{Cl}{Ir} = \frac{21,6}{3}$
Cl	41,6	41,8	41,13	

Masse moléculaire déduite (pour Ir^3) : M 1820. Il y a donc 7 atomes de chlore par atome d'iridium;

3° Dosage des ions ammonium (exécuté par la méthode à l'hypobromite, l'azote pyridique n'étant pas touché par NaOBr). On trouve : 8,9 ions (NH^4) pour **M** = 1820.

La formule qui concorde le mieux avec ces résultats est :

$$[2[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,\ \ [Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2,\ \ (\alpha Pic)HCl,\ \ 3NH^4Cl]$$

qui correspond à : Ir, 31,1 ; Cl, 40 0 et à 9 ions (NH^4) pour une molécule.

La cohésion de ce sel semble assez grande. Sa solution aqueuse, additionnée d'alcool, donne à la fois des cristaux d'iridohexachlorure et des cubes. ce qui semble prouver que le complexe cubique existe en solution. D'autre part le lavage à l'alcool n'altère pas le sel, bien que (αPic)HCl soit soluble dans ce solvant.

Enfin, quand on chauffe ces cristaux (à l'air ou dans l'hydrogène), leur décomposition se fait d'une manière particulière : avant qu'aucune altération ne se soit produite, à une certaine température, il y a brusque départ de picoline libre et de fumées blanches (de NH^4Cl), en même temps que le produit passe instantanément du brun marron au vert olive clair, couleur intermédiaire entre celle de $Ir^{III}Cl^6(NH^4)^3$ et de $Ir^{III}Cl^6(\alpha PicH)^3$. La réaction semble être :

$$[2[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3,\ \ [Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2,\ \ (\alpha Pic)HCl,\ \ 3NH^4Cl] \rightarrow$$
$$\rightarrow 3NH^4Cl + (\alpha Pic) + 2[Ir^{III}Cl^6](NH^4)^3 + [Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$$

Or si on chauffe de la même manière $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, on voit qu'il ne laisse partir la picoline dissimulée que quand la molécule toute entière se disloque par calcination. De sorte que l'unique picoline dissimulée, dans le sel double cubique, semble liée moins solidement que dans l'ion complexe monopicoliné seul. Ce qu'on peut mettre en évidence, en écrivant plus simplement la formule du sel cubique :

$$\left[(Ir^{III}Cl^7)^3(\alpha Pic)\right]^{(\alpha PicH)^3}_{(NH^4)^9}$$

formule d'ailleurs plus compatible avec la symétrie ternaire du cube.

Autres sels du même type. — Le sodium ne donne pas de sel analogue, tandis que le potassium en donne un, qu'on obtient en évaporant une solution des quatre sels nécessaires, en quantité rigoureusement théorique. Mais ce sel ne peut être préparé exempt de cristaux d'iridohexachlorures. Aussi n'ai-je pu l'analyser. J'ai seulement pu, en employant dans la préparation un mélange d'iridohexachlorures de potassium et d'ammonium, obtenir des cristaux mixtes, tout à fait identiques à ceux du sel d'ammonium, mais dont l'analyse a montré qu'ils contenaient 11,6 0/0 de sel :

$$\left[(Ir^{III}Cl^7)^3(\alpha Pic)\right]^{(\alpha PicH)^3}_{K^9} \quad \text{et } 88{,}4\ 0/0 \text{ de :} \quad \left[(Ir^{III}Cl^7)^3(\alpha Pic)\right]^{(\alpha PicH)^3}_{(NH^4)^9}$$

IV. — *Chlorure irideux aquodipicoliné* [Ir^{III}(αPic)^2H^2OCl^3].
(ou Iridodipicolinoaquotrichlorure).

Préparation. — On dissout 6 gr. de $Ir^{III}Cl^6(NH^4)^3$. H^2O en 100 cc. d'eau, dans un grand cristallisoir. On chauffe au B.-M. bouillant, et, quand la solution est chaude, on ajoute 3 cc. d'α-picoline pure et 5 cc. d'HCl 2*n*. On recouvre d'un verre de montre, et on maintient sur le B.-M. jusqu'à ce que le liquide, après être passé du vert brun foncé au brun franc, commence à devenir trouble (ce qui demande quelques minutes). On enlève alors du B.-M., et on ajoute goutte à goutte, en agitant, de l'acide chlorhydrique 2*n* jusqu'à disparition d'odeur de picoline. On reporte sur le B.-M. Le liquide s'éclaircit, et on évapore jusqu'à 15 ou 20 cc. On laisse refroidir, on essore la bouillie cristalline, sur un filtre de porcelaine perforée, et on lave à l'eau *froide*, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore (R[t] en dipicolinoaquo : 15 à 20 0/0).

L'ensemble de l'eau-mère et des eaux de lavage, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, est évaporé à sec. En présence du chlorhydrate de picoline, presque tous les produits sont ainsi ramenés à l'état d'iridohexachlorures (de picolinium et d'ammonium), utilisables pour recommencer la réaction. Pour cela, quand le produit sec est bien vert, on le dissout dans 80 cc. environ d'eau, on chauffe au B.-M., on ajoute du bicarbonate de sodium jusqu'à odeur de picoline légèrement persistante. A ce moment, on additionne de 1 cc. de picoline, et on recommence l'opération précédente. On peut aussi faire 5 ou 6 extractions successives de dipicolinoaquo, ce qui porte le rendement total à 75 0/0 environ.

Propriétés. — Cristaux biréfringents toujours très petits : prismes minces ou, le plus souvent, lamelles lancéolées extrêmement plates, colorées en jaune pâle. En suspension dans l'eau, elles produisent de belles ondes moirées. La couleur de la poudre est rose chair tirant légèrement sur le jaune, avec des reflets soyeux. Les cristaux plus gros sont orangé vif.

Ce produit est soluble dans l'alcool, même à froid, insoluble dans le chloroforme, l'éther, l'acétone. La pyridine et la picoline le dissolvent, mais en l'attaquant : si en effet on évapore la solution picolinoaqueuse, on obtient une cristallisation de [Ir^{III}(αPic)^3Cl^3] pur.

Comme peut le faire prévoir la formule, la solubilité dans l'eau est rigoureusement *nulle à froid*, mais par contre elle devient très notable si la température augmente, et à 100° une partie se dissout en 75 p. d'eau. Or, si on filtre cette solution chaude, on peut la ramener à la température ordinaire et l'y maintenir plusieurs heures sans qu'aucune cristallisation se produise. C'est seulement en plusieurs jours que [Ir^{III}(αPic)^2H^2OCl^3] recristallise peu à peu, et en partie simplement. On ne le régénère intégralement qu'en évaporant la solution à sec, soit à 100°, soit au-dessous.

Analyses. — Trouvé : I. Ir 0/0, 38,6 ; Cl 0/0, 21,02 ; II. Ir 0/0, 38,7 ; Cl 0/0, 20,95 ; III. Cl 0/0, 20,9. — Calculé : Ir 0/0, 38,3 ; Cl 0/0, 21,16 pour Ir^{III}(αPic)^2H^2OCl^3].

Principales réactions. — Les alcalis réagissent d'une manière complexe sur le dipicolinoaquo, et l'on ne réussit pas à isoler de corps cristallisés.

L'acide azotique concentré, ou mieux l'eau régale concentrée l'oxydent à froid immédiatement en $[Ir^{IV}(\alpha Pic)^2Cl^4]$ violet-noir, tandis que l'eau régale diluée (au dixième) ne l'attaque pas immédiatement, même à ébullition.

Les conditions de préparation de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$ m'avaient fait supposer qu'il y avait eu d'abord formation de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2Cl^4]M$, qui, en perdant une molécule de MCl, se serait transformé en corps aquo :

$$[Ir^{III}(\alpha Pic)^2Cl^4]M + H^2O \longrightarrow [Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3] + MCl$$

Les réactions de ce genre étant ordinairement réversibles, on pouvait penser que l'action d'une solution concentrée de chlorure ferait facilement revenir à l'iridodipicolino-tétrachlorure, comme on passe, par exemple, de l'aquo-pentachlorure d'ammonium à l'hexachlorure.

En fait tous les essais tentés furent infructueux : ou bien on retombait sur le dipicolinoaquo, ou bien on détruisait complètement la molécule. On essaya d'abord l'action à 100° d'une solution de NH^4Cl, à reflux, pendant plusieurs heures. L'attaque, très lente, ne donnait que des substances résinoïdes. Pensant mieux réussir avec un chlorure plus soluble, on essaya l'action du chlorhydrate de picoline. Ce sel est en effet extrêmement soluble dans l'eau, et très déliquescent : on ne peut le conserver sec que dans le vide sulfurique : à l'air, il lui suffit d'absorber très peu d'eau pour entrer en solution sirupeuse. On chauffa donc une solution concentrée (50 0/0) avec le dipicolino aquo, à ébullition à reflux, au bain d'huile. Quand le chlorhydrate de picoline employé était *bien neutre*, la dissolution ne se faisait qu'en plusieurs heures, et du liquide brun obtenu, on ne pouvait tirer aucun produit cristallisé, ni par évaporation à sec. ni par précipitation fractionnée, au moyen de différents liquides miscibles à l'eau. Il fallait donc renoncer à préparer $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2Cl^4]M$ par ce moyen.

La conclusion de ces essais négatifs est que la molécule $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2Cl^4]M$, si elle existe, est sans doute très instable en présence d'eau, et se transforme en $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3]$. Il est remarquable que la présence de $2(\alpha Pic)$ dans le complexe, rende MCl remplaçable avec une telle facilité par l'eau, alors que le sel pyridiné correspondant $[Ir^{III}Py^2Cl^4]M$ ne subit aucune attaque immédiate dans les mêmes conditions.

Passage au dérivé monopicoliné. — Mais dans la réaction précédente du chlorhydrate de picoline sur le dipicolinoaquo, on constate que les choses se passent tout autrement, si la solution contient un léger excès de ClH libre. Dans ce cas, en effet, on voit le dipicolinoaquo entrer facilement en solution, et le liquide rouge orangé obtenu fournit, par évaporation, de petits cristaux brun rouge, répondant à la formule : $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, accompagnés de

cristaux vert gris de $[Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$. La réaction s'écrit évidemment :

(1) $[Ir^{III}(\alpha Pic)^2H^2OCl^3] + HCl + (\alpha Pic)HCl$
$\rightarrow [Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2 + H^2O$

(2) $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2 + HCl \rightarrow (Ir^{III}Cl^6)(\alpha PicH)^3$

Si on veut utiliser la réaction (1) comme méthode de préparation de $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$, il suffit de faire réagir des quantités équimoléculaires de dipicolinoaquo et d'acide chlorhydrique, en présence d'une grande quantité de chlorhydrate de picoline rigoureusement neutre. Un excès d'acide déclanche la réaction (2). Enfin si le chauffage est trop prolongé, ou le milieu trop concentré, des produits amorphes apparaissent et diminuent le rendement en monopicoliné.

Cette réaction présente un grand intérêt : il est d'abord curieux que le remplacement de (H^2O) par MCl dans la molécule complexe ne puisse s'effectuer si les deux picolines restent en place, mais qu'il devienne au contraire facile dès qu'une de ces deux molécules de picoline est partie. D'autre part $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl^5](\alpha PicH)^2$ est un sel stable, très soluble dans l'eau, mais que le contact de l'eau chaude n'altère pas : il ne semble se former ni $[Ir^{III}(\alpha Pic)H^2OCl^4](\alpha PicH)$, ni $[Ir^{III}(\alpha Pic)(H^2O)^2Cl^3]$.

Enfin on peut s'étonner de voir une quantité minime d'acide chlorhydrique réussir si facilement à arracher les molécules de picoline dissimulées dans le complexe dipicolinoaquo. Il ne faudrait pas en conclure que ce dernier soit fragile. Si en effet on le traite à 100° par l'acide chlorhydrique concentré en grand excès (10 cc. pour $0^{gr},10$ de produit), on le dissout, mais on ne réussit pas à l'attaquer sensiblement. En évaporant au B.-M. à siccité, on retrouve à la fin le dipicolinoaquo cristallisé. Une trace seulement de $[Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3$ s'est formée. La stabilité vis-à-vis de ClH *seul* est donc très grande, et c'est la présence d'un grand excès de chlorhydrate de picoline qui confère aux (αPic) du complexe une grande mobilité, en milieu chlorhydrique.

V. — *Trichlorure irideux tripicoliné* $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$. (Iridotripicolinotrichlorure).

Préparation. — Dans un petit ballon de 125 cc. on dissout à chaud $2^{gr},50$ d'iridohexachlorure alcalin dans 5 cc. d'eau et 5 cc. d'HCl 2N. On ajoute 3 gr. d'α-picoline pure ; on adapte au ballon un bouchon percé d'un long tube, tenant lieu de réfrigérant, et on plonge dans le B.-M. bouillant. En quelques minutes la couleur passe du vert brun au brun. Une huile orangée apparaît, qui se rassemble au fond, et qui peu à peu se désagrège en un précipité jaune serin. On prolonge le chauffage 1 heure. On laisse refroidir et on essore. Le précipité amorphe jaune obtenu est constitué de tripicoliné pur. On peut sans l'altérer le dissoudre à ébullition dans la pyridine anhydre, et par refroidissement on le voit cristalliser.

Description. — Poudre microcristalline jaune serin, formée de

petits cristaux anhydres fortement biréfringents, lamellaires, réguliers, en forme de parallélogramme, d'aspect clinorhombique.

Analyse. — Trouvé I (amorphe) : Ir 0/0, 33,7 ; Cl 0/0, 19,0 ; II (crist.) ; Ir 0/0, 33,8 ; Cl 0/0, 18,4. — Calculé : Ir 0/0, 33,4 ; Cl 0/0, 18,4 pour $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$.

Propriétés. — Il a les propriétés d'un non-électrolyte parfait. Il est insoluble, à froid et à chaud, dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène, l'acide acétique. Faiblement soluble dans le chloroforme. Notablement soluble dans la pyridine et la picoline et dans leurs solutions aqueuses.

L'eau bouillante, les acides même concentrés, l'eau régale ne l'attaquent pas immédiatement. L'eau régale concentrée bouillante, si on prolonge le contact, finit par détruire la molécule, et on aboutit à du $[Ir^{IV}Cl^6](\alpha PicH)^2$ cristallisé.

De même l'acide chlorhydrique concentré l'attaque lentement en tube scellé, à 130° (17 heures). On obtient une solution brun foncé qui contient des produits résinoïdes, mêlés à de l'iridohexachlorure $(Ir^{III}Cl^6)(\alpha PicH)^3$ et à de l'iridihexachlorure $(Ir^{IV}Cl^6)(\alpha PicH)^2$. Il y a donc eu départ des trois molécules de picoline dissimulées, pour aboutir à l'iridohexachlorure, puis oxydation par l'air, en présence de HCl, du complexe irideux en complexe iridique :

$$[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3] \xrightarrow{3HCl} [Ir^{III}Cl^6](\alpha PicH)^3 \xrightarrow{O} [Ir^{IV}Cl^6](\alpha PicH)^2$$

Une réaction analogue avait été observée par M. Delépine en chauffant $[Ir^{III}PyCl^5]M$, en présence de ClH étendu, à 150° en tube scellé (1).

Essai de passage aux dérivés tétrapicolinés. — Possédant les complexes mono-, di- et tripicoliné, il était naturel d'essayer de passer de ce dernier au tétrapicoliné. On essaya d'abord l'action de la picoline anhydre. En chauffant en tube scellé, à l'autoclave, le tripicoliné et l'α-picoline anhydre (40 h. à 130°), on ne voit aucune réaction apparente se manifester, et, après ouverture du tube et évaporation, on retrouve seulement $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$ initial.

Si on essaye de produire la même réaction en milieu aqueux, en chauffant, en tube scellé à 130°, du tripicoliné, de l'eau et de la picoline, on voit en quelques heures le produit se dissoudre, et en 25 heures la solution est complète (pour 5 gr. de tripicoliné, avec 15 cc. d'α-picoline et 100 cc. d'eau). Mais la solution ambrée foncée obtenue, ne donne par évaporation aucune substance cristalline, et tous les essais de préparation de divers sels du cathion $[Ir^{III}(\alpha Pic)^4Cl^2]^+$ sont négatifs. Les produits résineux qui ont pris naissance diffèrent de ceux que donne à froid l'action de l'α-picoline sur les iridohexachlorures. Leur étude n'a pu être menée à bien, mais leur analyse montre qu'ils ne renferment plus que 2 molécules de picoline par atome d'iridium. Ce qui montre qu'il y a eu régression de $[Ir^{III}(\alpha Pic)^3Cl^3]$ vers des composés moins riches en picoline.

(1) M. Delépine, *Bull.* (4), 1911, t. 9, p. 712.

Il faut donc conclure que la picoline, en dissolvant le tripicoliné a permis à l'eau de l'attaquer.

Une réaction analogue à celle-là a d'ailleurs été observée par Pfeiffer (1), qui, chauffant le complexe [$CrPy^3Cl^3$] avec de l'eau et de l'éthylène-diamine, vit cette base servir uniquement de dissolvant au non-électrolyte, et obtînt finalement [$Cr\,Py^2(H^2O)^2(OH)^2$]Cl. Non seulement l'éthylène-diamine avait refusé d'entrer dans le complexe, mais elle avait favorisé le remplacement de la pyridine par l'eau.

(Laboratoire de M. Delépine.)

N° 86. — Contribution à l'étude des bromo-butènes isomères (2e note); par Marcel LÉPINGLE.

(23.3.1926.)

Essai de préparation des bromures de crotyle et du bromure de méthyl-vinyl-carbinol.

Baudrenghien (2) signale que par action de HBr sur l'alcool $CH^2{=}CH.CHOH.CH^3$ on provoque, lors de l'éthérification, une isomérisation :

$$CH^2{=}CH{-}CHOH{-}CH^3 \xrightarrow{HBr} CH^2{=}CH{-}CHBr{-}CH^3$$
$$\longrightarrow CH^3{-}CH{=}CH{-}CH^2Br \text{ (2 stéréoisomères)}$$

Cet auteur a mesuré les constantes physiques pour le mélange des bromures de crotyle stéréoisomères :

Eb. = 104°-107°; $D_4^{20} = 1{,}333$; $n_D^{20} = 1{,}47716$; Rm_D.. { calculé . 27,99 ; trouvé.. 28,60 }

le bromure de méthyl-vinyl-carbinol n'ayant pu être isolé.

Nous espérions qu'en reprenant immédiatement après éthérification le mélange des bromures par un stabilisant — l'alcool éthylique absolu — il nous serait possible d'éviter leur isomérisation et que nous pourrions, par rectification systématique des mélanges azéotropiques bromure-alcool éthylique, arriver à la séparation des trois dérivés bromés.

Au lieu des trois bromures, nous avons obtenu les trois éthers oxydes éthyliques mixtes correspondants à ceux-ci :

$CH^3{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}O{-}C^2H^5$ (deux stéréoisomères)

$CH^2{=}CH{-}CH(CH^3){-}O{-}C^2H^5$

Dans ce cas, l'atome halogène et tout particulièrement l'atome de brome, est extrêmement mobile et capable de réagir par double décomposition.

La mobilité de l'atome de brome dans les dérivés allyliques est bien connue, v. Braun a montré qu'elle était encore accrue quand la chaîne allylique s'allongeait (3).

(1) Pfeiffer, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 24, p. 284; *Bull.*, 1903, t. 30, p. 779.
(2) Baudrenghien, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1922, p. 160.
(3) v. Braun, *D. ch. G.*, t. 55, p. 538.

Préparation et essai de séparation des éthers bromhydriques du méthyl-vinyl-carbinol.

Le méthyl-vinyl-carbinol connu depuis longtemps a été étudié récemment par Delaby (4) et Baudrenghien (5), on l'obtient par action de l'acroléine sur l'iodure de méthylmagnésium, suivie de l'hydrolyse du complexe :

$$CH^3IMg + CH^2{=}CH{-}CHO \longrightarrow CH^2{=}CH{-}\underset{H}{\overset{CH^3}{C}}{-}O{-}MgI$$

$$\xrightarrow{H^2O} CH^2{=}CH{-}CHOH{-}CH^3$$

L'éthérification par saturation à zéro degré d'une solution aqueuse de carbinol par HBr gazeux donne de bons résultats ; après saturation, on laisse reposer la solution pendant quelques heures, puis on chauffe à reflux au B.-M. pendant trois heures, on décante, lave à l'eau, neutralise et sèche sur $CaCl^2$. Le produit ainsi obtenu est repris par l'alcool absolu et distillé. La distillation conduite avec une colonne Vigreux de 25 cm. s'échelonne de 25 à 78°, on réitère cet entraînement à l'alcool absolu jusqu'à ce qu'une prise d'essai du distillat ne donne plus de louche par addition d'eau.

On entreprend alors la rectification systématique des fractions entraînées par l'alcool absolu et on aboutit ainsi, après 10 tours de distillation avec une colonne du type Crismer de 1 m. de longueur efficace, à la répartition suivante des mélanges azéotropiques (760 mm. toutes corrections faites) :

Eb.	Poids (p)	$\Delta p/\Delta t$	Eb.	Poids (p)	$\Delta p/\Delta t$
35°4 — 40°4	216		75°4 — 76°0	1	1,6
40,4 — 62,4	15	1,5	76,0 — 76,2	9	45,0
62,4 — 65,4	11	3,7	76,2 — 76,4	98	490,0
65,4 — 67,4	23	11,5	76,4 — 76,6	20	100,0
67,4 — 68,2	6	7,5	76,6 — 76,8	14	70,0
68,2 — 68,6	7	17,5	76,8 — 77,0	13	65,0
68,6 — 68,8	3	15,0	77,0 — 77,2	11	55,0
68,8 — 69,0	50	250,0	77,2 — 77,4	14	70,0
69,0 — 69,2	4	20,0	77,4 — 77,6	93	465,0
69,2 — 69,4	2	10,0	77,6 — 77,8	13	65,0
69,4 — 70,4	2	2,0	77,8 — 78,0	5	25,0
70,4 — 74,4	6	1,5	> 78°	10	35,0
74,4 — 75,4	3	3,0			

(4) Delaby, *Bull.*, t. **27**, p. 609; t. **33**, p. 609-711.
(5) Baudrenghien, *loc. cit.*

On reconnaît dans cette distillation, outre une fraction de tête très importante, la présence de trois maxima. Nous avons pris les constantes physiques de ces trois fractions, il résulte immédiatement de ces mesures, que nous n'avons pas affaire à des mélanges binaires alcool éthylique-bromure :

Fraction Eb. = 68°,8-69°,0 :

$D_4^{15} = 0{,}7837$
$n_D = 1{,}3862$ à 14°,4

Fraction Eb. = 76°,2-76°,4 :

$D_4^{15} = 0{,}8213$
$n_D = 1{,}3865$ à 17°,4

Fraction Eb. = 77°,4-77°,6 :

$D_4^{15} = 0{,}7973$
$n_D = 1{,}3756$ à 17°,3

Nous avons poursuivi séparément l'étude de chacune de ces fractions ainsi que de la fraction de tête < 40°,4.

Etude des différentes fractions.

La fraction de tête rectifiée au moyen d'une colonne Crismer très efficace (2 m.) se révèle complexe ; la majeure partie distille à 37°,6 corr. température indiquée par Lecat (6), comme étant le Eb. du mélange à point d'ébullition minimum alcool éthylique-bromure d'éthyle. Pour résoudre le mélange, nous avons précipité par l'eau une partie de cette fraction, le bromure d'éthyle se sépare et, par distillation de la couche aqueuse, nous avons pu mettre en évidence la présence d'éther ordinaire et d'alcool. Nous avons en outre identifié le bromure d'éthyle par ses constantes physiques :

Eb. = 38°,5/760 mm. Eb. azéotropique avec C^2H^5OH = 37°,6
$D_4^{20} = 1{,}611$ $n_D = 1{,}4222$ à 23°.0

Les deux fractions suivantes (Eb. = 68,8-69° et 76,2-76°,4) sont séparées de l'alcool par lavages répétés à l'eau ; on sèche sur $CaCl^2$, le second composant est dans les deux cas moins dense que l'eau. En appliquant ce même traitement à la dernière fraction (Eb. = 77,4-77°,6) au lieu d'avoir démixtion par addition d'eau, nous obtenons un mélange homogène. La solution contenant un excès d'eau est distillée au moyen d'une colonne Vigreux de 50 cm. ; on recueille tout ce qui se passe de 74,5 à 78°,5 sous 748 mm. de pression ; le thermomètre monte ensuite rapidement jusqu'à 100°. Pour résoudre ce mélange en ses constituants, nous avons éliminé l'eau et l'alcool

(6) Lecat, L'azéotropisme, Bruxelles, 1918.

en excès sous forme de mélange ternaire avec le sulfure de carbone (7) (Eb. = 41°,2/754 mm.); après distillation de l'excès de CS^2 (Eb. = 45°,6/754 mm.), il reste une fraction distillant tout entière de 99,9 à 100° (non corr.).

Constantes physiques.

	1re fraction	2e fraction	3e fraction
Eb. azéotropique.	68°,8-69°,0	76°,2-76°,4	77°,4-77°,6
Eb. 760 mm.......	76°,65 ± 0,1	100°,3 ± 0,1	100°,45 ± 0,05
D_4^{15}..............	0,7760	0,7951	0,7879
D_4^{20}..............	0,7706	0,7908	0,7846
n_D...............	1,3908 à 17°,4	1,4050 à 19°,0	1,4040 à 20°,3
n_α...............	1,3885 à 17°,4	1,4027 à 19°,0	1,4014 à 20°,3
n_β...............	1,3965 à 17°,4	1,4107 à 19°,0	1,4104 à 20°,3
Rm_D trouvé (*) ...	30,70	30,96	31,17
Rm_α — (*) ...	30,54	30,81	30,99
Rm_β — (*) ...	31,10	31,34	31,61

(*) Rm_D calculé, 31,01; Rm_α calculé, 30,92; Rm_β calculé, 31,48.

1re *fraction.*

Poids moléculaire. — Solvant, 20 gr. acide acétique.

Substance, 0gr,1495; abaissement, 0,281.

Substance, 0gr,3689; abaissement, 0,678; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0. P. M. trouvé, 102,2.

Indice de brome (8). — Substance. 0gr,8505; poids de brome, 1gr,399; P. M. trouvé, 97,2; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0.

Analyse élémentaire. — Exempt d'halogène.

Poids			0/0 trouvé		0/0 calculé pour $C^6H^{12}O$	
Subst.	CO^2	H^2O	C	H	C	H
0,2963	0,7744	0,3304	71,34	12,38	72,00	12,00
0,2121	0,5581	0,2331	71,77	12,20		

(7) Max Ghysels, *Bull. Soc. chim. Belge*, 1924, p. 67.
Voir la note (8) page suivante.

2e *fraction.*

Poids moléculaire. — Solvant, 20 gr. acide acétique.
Substance, 0gr,3567; abaissement, 0,659.
Substance, 0gr,5188; abaissement, 0,944; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0. P. M. trouvé, 102,1.

Indice de brome (8). — Substance, 0gr,5188; poids de brome, 0gr,8647; P. M. trouvé, 96,0; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0.

Analyse élémentaire. — Exempt d'halogène.

Poids			0/0 trouvé		0/0 calculé pour $C^6H^{12}O$	
Subst.	CO^2	H^2O	C	H	C	H
0,2759	0,7319	0,2958	72,31	11,92	72,00	12,00
0,3196	0,8374	0,3539	71,46	12,30		

3e *fraction.*

Poids moléculaire. — Solvant, 20 gr. acide acétique.
Substance, 0gr,1732; abaissement, 0,327.
Substance, 0gr,3508; abaissement, 0,651; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0. P. M. trouvé, 101,8.

Indice de brome (8). — Substance, 0gr,3508; poids de brome, 0gr,5817; P. M. trouvé, 96,2; P. M. calculé pour $C^6H^{12}O$, 100,0.

Analyse élémentaire. — Exempt d'halogène.

Poids			0/0 trouvé		0/0 calculé pour $C^6H^{12}O$	
Subst.	CO^2	H^2O	C	H	C	H
0,2119	0,5584	0,2322	71,90	12,22	72,00	12,00
0,3103	0,8169	0,3438	71,82	12,28		

Nous nous trouvons en présence de trois substances isomères de poids moléculaire voisin de 100 et possédant une seule double liaison. Il semble bien que nous avons affaire à des éthers oxydes mixtes en C^6 (9).

(8) A la solution acétique on ajoute une solution de Br dans le tétrachlorure de carbone, 8gr,1 Br/litre) jusqu'à coloration persistante; on titre l'excès de Br par une solution de $S^2O^3Na^2$.

(9) La similitude des écarts entre les Eb. de nos éthers oxydes et de

* * *

La réaction de disjonction des éthers oxydes en leurs éléments fondamentaux est représentée par l'équatiom d'équilibre :

$$ROR' + HBr \rightleftarrows ROH + R'Br$$

dans laquelle la réaction de gauche à droite est habituellement favorisée. Si par application de la loi d'action de masse, au lieu de faire intervenir un excès de HBr, nous mettons en œuvre un grand excès d'alcool, nous pourrons admettre une suite de réactions inverses :

$$RCH^2Br + C^2H^5OH \rightleftarrows RCH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 + HBr$$

$$C^2H^5OH + HBr \rightleftarrows C^2H^5Br + H^2O$$

La mobilité du brome et la volatilité plus grande des mélanges azéotropiques favorisent la production d'éther-oxyde mixte en même temps que l'hydracide régénéré entre en réaction avec l'alcool toujours en excès.

La présence de trois éthers oxydes mixtes différents est d'ailleurs conforme à ce que nous fait prévoir la théorie ; en effet, nous devions nous attendre à la formation de trois bromures (dont deux présentant la stéréoisomérie éthylénique) et nous obtenons trois éthers-oxydes dont deux ont des constantes physiques extrêmement voisines :

$$CH^2{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\boxed{Br + H}OC^2H^5 \rightleftarrows CH^2{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}O\text{-}C^2H^5 + HBr$$

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\boxed{Br + H}OC^2H^5$$

$$\rightleftarrows CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 + HBr \; (10)$$

qq. substances homologues plus simples préparées par Baudrenghien, confirme par aillenrs notre hypothèse. Même remarque pour la similitude entre R. M. calc. et R. M. trouvée.

	Eb. du mélange des deux stéréoisomères crotyliques	Eb. du dérivé méthylvinylique	Δ Eb.
Carbinol	121°,5-122°	97°,3-97°,5	24
Chlorures	84°-85°	64°-65°	20
Acétates	132°,5-133°,5	111°-112°	21
Ethers oxydes éthyliques	100°,3-100°,5	76°,1	24

(10) Charron a déjà préparé cet éther oxyde.

Caractérisation des éthers-oxydes.

Il restait à mettre en évidence : 1° la stéréoisomérie éthylénique des deux éthers oxydes de points d'ébullition voisins ;

2° A établir analytiquement que nous étions bien en présence d'éthers oxydes.

I. Nous avons passé par addition de brome en solution chloroformique aux composés saturés dibromés correspondant aux trois éthers oxydes non saturés. Si nous étions en présence d'un couple d'isomères géométriques, nous devions obtenir pour ces deux individus un même dérivé dibromé saturé ; les deux éthers oxydes bouillant à 100,2-100°,4 et 100,4-100°,5 donnent un même dibromure (Eb. = 95,1-95°5, 15^{mm},5) alors que le dibromure correspondant à l'éther-oxyde isomère Eb. 76°,65 ± 0,1, bout à 95°,0 ± 0,5/17 mm.

	CH^3-CHBr-CHBr-CH^2-O-C^2H^5	CH^2Br-CHBr-CH(CH^3)-O-C^2H^5
Eb.	95°,1-95°,6/15^{mm},5	95°,0 ± 0,5/17 mm
D_4^{15}	1,6153	1,648
D_4^{20}	1,6089	1,641
n_D	1,4959 } à 18°,7	1,4982 } à 19°,9
n_α	1,4927 } à 18°,7	1,4950 } à 19°,9
n_β	1,5037 } à 18°,7	1,5060 } à 19°,9
Rm_D trouvé	47,14	46,46
Rm_α —	46,88	46,29
Rm_β —	47,78	47,09
Rm_D calculé	47,15	
Rm_α —	46,81	
Rm_β —	47,65	

Si nous appliquons à ces individus la règle du maximum de Rm (11) pour le stéréoisomère ayant en trans les deux groupements les moins électropositifs, nous devons attribuer la structure *cis* à Eb. = 100°,2-100°,3 :

$$\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} \!\! > C = C < \!\! \begin{matrix} H \\ CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 \end{matrix} \qquad Rm_D = 30,96$$

(11) Chavanne, *Revue générale des Sc.*, 1924, p. 299 et 333.

et la structure *trans* à Eb. = 100°,4-100°,5 :

$$\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 \\ H \end{matrix} \qquad Rm_D = 31,17$$

L'étude n'a pas pu être poussée plus avant faute de matière.

II. Nous avons alors opéré la scission des éthers oxydes par action d'un excès de HBr, la rupture se faisant à la place de l'atome d'oxygène conduit aux dérivés halogénés correspondant aux deux alcools condensés lors de la formation de l'éther oxyde :

$$ROR' + HBr \rightleftarrows ROH + R'Br$$

$$ROH + HBr \rightleftarrows H^2O + RBr$$

Nous avons bloqué la double liaison par addition de brome, puis avons opéré la scission par HBr :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5 + 2HBr$$
$$= H^2O + C^2H^5Br + CH^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$$

et

$$\underset{\displaystyle O\text{-}C^2H^5}{CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}\overset{|}{CH}\text{-}CH^3} + 2HBr$$
$$= H^2O + C^2H^5Br + CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$$

Dans les trois cas nous avons abouti ainsi que nous le prévoyions à un mélange de bromure d'éthyle et de tribromobutane-1.2.3, aisé à séparer et à caractériser. Le tribromobutane-1.2.3 déjà étudié par Charron (12) l'a été depuis par Delaby (13) qui en donne les constantes suivantes :

Eb. = 110-113°/19 mm. $D_4^{16} = 2,190$ $n_D^{15} = 1,5691$

Produits provenant de l'isomère (Eb. = 100°,4-100°,5).

a) *Tête*. — Eb. = 36-40°; $n_D = 1,4219$ à 23° (14).

Dosage de brome : Substance, 0gr,1963; trouvé, 0gr,1456 de Br soit 74,1 0/0; calculé pour C^2H^5Br, 73,4 0/0.

b) *Queue*. — Eb. = 105-107°/15 mm.

Dosage de brome : Substance, 0gr,1572; trouvé, 0gr,1269 de Br soit 80,71 0/0; calculé pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0.

Produits provenant de l'isomère (Eb. = 100°,2-100°,4).

a) *Tête*. — Eb. = 37-39°; $n_D = 1,4210$ à 24°,0.

Dosage de brome : Substance, 0gr,1825; trouvé, 0gr,1352 de Br soit 74,0 0/0; Calculé pour $C^4H^7Br^3$, 73,4 0/0.

(12) Charron, *Ann. Phys. Chim.* (7), t. 17, p. 217.
(13) Delaby, *C. R.*, t. 179, p. 589.
(14) C^2H^5Br : $n_D = 1,4238$ à 20°,0.

b) Queue. — Eb. = 106-107°/15 mm.; n_D = 1,5635 à 23°,0.

Dosage de brome : Substance, 0gr,1432; trouvé, 0gr,1165 de Br soit 81,34 0/0; calculé pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0.

Cryoscopie : Solvant, 20 gr. d'acide acétique.

Substance, 0gr,1266; abaissement, 0,085.

Substance, 0gr,3776; abaissement, 0,250 : P. M. calculé pour $C^4H^7Br^3$, 295,0. P. M. trouvé, 290,2.

Produits provenant de l'isomère (Eb. = 76°,5 ± 0°,1.

a) Tête. — Eb. = 37-40°; n_D = 1,4209 à 23°,0.

Dosage de brome : Substance, 0gr,1955; trouvé, 0gr,1425 de Br soit 72,88 0/0; calculé pour C^2H^5Br, 73,4 0/0.

b) Queue. — Eb. = 104-108°/15 mm.

Dosage de brome : Substance, 0gr,1632; trouvé, 0gr,1321 de Br soit 80,93 0/0; calculé pour $C^4H^7Br^3$, 81,35 0/0.

Nous sommes donc bien en présence des trois éthers oxydes mixtes isomères de formule $C^6H^{12}O$, les radicaux alcoylés étant dans les trois cas un radical éthyle et un radical buténylе ; la place de la double liaison dans ce dernier radical étant déduite de celle qu'elle occupe dans les alcools primitifs.

Préparation de l'éther oxyde mixte éthyl-allylique.

Comme confirmation de ce que nous avançons dans ce travail, nous avons cherché à préparer par la même méthode l'éther oxyde mixte d'éthyle et d'allyle. Von Braun (15) a signalé que l'hydrolyse du bromure d'allyle est moins aisée que celle du bromure de crotyle; si nous rapprochons le mécanisme de la formation de l'éther oxyde de celui, en fait très voisin, de l'hydrolyse, nous devons aboutir à des constatations analogues.

Dans un premier essai, nous avons chauffé à reflux pendant deux heures un mélange de bromure d'allyle et d'un excès d'alcool éthylique absolu. La distillation conduite très lentement, commence vers 35°, le thermomètre monte rapidement et se fixe entre 62 et 63°; puis, de nouveau l'ascension est rapide jusqu'à 78°. Les fractions de tête présentent l'odeur caractéristique des composés halogénés ; quant à la fraction principale (Eb. = 62°,5/750 mm.), il y avait lieu de se demander si nous avions affaire à l'éther oxyde désiré ou à un azéotropique éther oxyde-alcool ou alcool-bromure d'allyle ?

Par précipitation par l'eau de cette fraction, nous avons séparé un liquide plus dense que l'eau, que nous avons caractérisé comme étant du bromure d'allyle; il y a donc formation d'un mélange azéotropique d'alcool éthylique-bromure d'allyle de Eb. = 62°.9 corr. La formation de ce melange à point d'ébullition minimum nous fait prévoir une méthode efficace de purification du bromure d'allyle.

(15) *Loc. cit.*

Nous avons alors chauffé pendant 48 heures, en tube scellé à 100°, un mélange de l'azéotropique alcool éthylique bromure d'allyle avec un excès d'alcool absolu ; ce liquide se sépare en deux couches. Après décantation, la couche la moins dense est rectifiée avec une colonne Crismer de 2 m.; la tête passe de 36 à 40°; nous y avons identifié un mélange de bromure d'éthyle et d'éther ordinaire, puis le thermomètre monte rapidement et se fixe à 60°.5 (747 mm.).

La fraction distillant à 60°,5 est reprise par l'eau, le produit séparé est moins dense que celle-ci ; ce n'est donc plus l'azéotropique alcool éthylique bromure d'allyle. Après séchage sur $CaCl^2$ on distille cette fraction qui passe de 63 à 65° corr.; alors que la littérature

signale pour cet éther oxyde :	nous trouvons :
$n_D = 1,3880$ à 20°,0	$n_D = 1,3880$ à 22°,5
$D_4^{20} = 0,7651$	$D_4^{20} = 0,764$
Eb. = 62°,5-64°,0 66°,7-67°,7	Eb. = 63°,0-65°,0

C'est donc bien l'éther oxyde mixte d'éthyle et d'allyle.

La couche la plus dense dont $n_D = 1,3850$ à 23°,0 distille sans arrêt du thermomètre de 60 à 115°, elle est miscible à l'eau.

Nous signalerons en outre que, dans un travail encore inédit effectué à ce même laboratoire, I. Lambrette (16) a mis en évidence que lors de la distillation du bromure de butyle tertiaire en présence d'alcool méthylique, on n'obtient pas un mélange azéotropique mais un mélange d'éther ordinaire et d'éther oxyde mixte de méthyle et de butyle tertiaire.

Il apparait donc que dans les cas où l'on fait réagir un alcool de poids moléculaire faible sur un composé bromé dont l'atome d'halogène présente des caractères de mobilité particulièrement marqués, il peut y avoir réaction et formation d'éther oxyde mixte.

Cette étude a été entreprise à la demande de M. G. Chavanne ; je tiens à le remercier de m'avoir choisi pour cette tâche.

(Université de Bruxelles, Laboratoire de Chimie générale.)

N° 87. — Éthers cellulosiques solubles des acides gras supérieurs; par MM. H. GAULT et P. EHRMANN.

(13.4.1926.)

Nous nous sommes proposé, comme but de notre travail, la préparation d'éthers-sels cellulosiques solubles des acides gras supérieurs renfermant plus de *cinq atomes de carbone*. Ces recherches ont été poursuivies par l'un de nous, à l'origine, dans les laboratoires de l'Institut Pasteur, en 1918, et reprises en 1921 à l'Université de Strasbourg. Nous en publions ci-dessous un extrait.

(16) J. LAMBRETTE, *Thèse de doctorat*, Bruxelles, inédite.

Dès 1898, on trouve dans un brevet de Henckel v. Donnersmark (1) un exemple de préparation d'un « palmitate de cellulose ». En réalité, la réaction s'effectuant en présence d'une quantité d'anhydride acétique suffisante pour former un triacétate de cellulose, nous pensons qu'en raison de l'extrême activité de cet anhydride, Henckel v. Donnersmark n'a dû obtenir qu'un éther mixte de composition incertaine, c'est-à-dire un acétate de cellulose renfermant un petit nombre, d'ailleurs indéterminé, de radicaux palmityle fixés sur la molécule.

Plus récemment, en 1921, Grün et Wittka (2) ont indiqué un mode de préparation de laurates et de stéarates de cellulose caractérisés par leur *insolubilité* dans les solvants organiques habituels des éthers de cellulose.

Nous n'avons eu connaissance de ces travaux que par l'extrait paru dans le *Bulletin de la Société chimique de France* en juillet 1922.

Notre premier pli cacheté résumant nos essais à cette date a été déposé le 1er juillet 1922, à la séance annuelle de la Société chimique de France (Section Strasbourg-Mulhouse).

Au moment où nous terminions nos recherches, en décembre 1922, Karrer (3), Peyer et Zega ont décrit dans leur mémoire « Zur Kenntniss der Korksubstanz » *(Helv. chim. Acta)* un *tripalmitate* et un *tristéarate* de cellulose, obtenus avec un très faible rendement en produit soluble.

I. — Méthode de préparation.

La méthode de préparation que nous avons employée est la méthode générale d'éthérification par les chlorures d'acides en présence d'une base tertiaire telle que la pyridine, ou de bases analogues.

Wohl (4), en 1899, a utilisé le premier cette méthode pour la préparation des acétates de cellulose.

Grün et Wittka l'ont également appliquée, pour la préparation de leurs éthers *insolubles*, à la cellulose *non modifiée*. Nous l'avons nous-mêmes employée pour l'éthérification de celluloses *modifiées*, ce qui nous a permis d'obtenir de ce fait une *solubilisation* presque intégrale de la cellulose traitée.

II. — Matières premières.

I. — *Cellulose.*

a) *Cellulose non modifiée.* Comme cellulose non modifiée, nous avons employé un coton hydrophile répondant aux caractéristiques suivantes : Indice de cuivre, 0,9; cendres, 0,07 0/0.

(1) D. R. P., 1898, t. **112**, p. 817.
(2) *Zeit. Angew. Chem.*, 1921, t. **34**, p. 649; *Bull.*, 1922, t. **34**, p. 1245.
(3) *Helv. chim. Acta*, 1922, t. **5**, p. 862.
(4) D. R. P., 1899, t. **139**, p. 669.

b) *Celluloses modifiées*:

1° Hydrocelluloses « Girard ».

L'hydrocellulose a été préparée, d'après Girard (1) de la manière suivante :

On plonge la cellulose ordinaire pendant 1 minute environ dans de l'acide sulfurique à 3 0/0 et on l'exprime ensuite jusqu'à ce que son poids se fixe au triple du poids initial. On fait sécher pendant 3 à 4 jours à une température de 30-35° (les indices de cuivre varient de 3 à 5, en même temps que la friabilité des fibres s'accroît notablement).

2° Cellulose régénérée de la liqueur de Schweitzer;
3° — — d'une solution de viscose ;
4° — — d'une alcali-cellulose.

II. — *Acides gras supérieurs.*

Pour la préparation des éthers cellulosiques *purs* nous avons employé les acides suivants :

	P. F.	P. F. théorique
Acide laurique purifié (2) $C^{12}H^{24}O^{2}$..........	38°	43°
Acide palmitique chimiquement pur du commerce $C^{16}H^{32}O^{2}$..........	62	62
Acide stéarique chimiquement pur du commerce $C^{18}H^{36}O^{2}$..........	68	69,2

Nous avons préparé des laurates et palmitates à partir du mélange brut des acides gras obtenus par saponification de l'huile de coprah et l'huile de palme. L'acide stéarique ordinaire du commerce a servi de même à la préparation de stéarates techniques.

III. — *Chlorures d'acides.*

Les chlorures des acides gras supérieurs ont été plus spécialement étudiés par Villiers (3) et Krafft (4) qui les ont obtenus par action de PCl^5 ou PCl^3 sur l'acide correspondant.

Nous avons trouvé plus commode de les préparer en faisant réagir sur l'acide correspondant le chlorure de thionyle.

Réaction : $R\,COOH + SOCl^2 = R\,COCl + SO^2 + HCl$.

Exemple : 800 gr. d'acides gras de coprah, traités par 900 gr. de

(1) *Ann. chim. Phys.* (5), 1881, t. **24**, p. 333.

(2) Nous avons préparé l'acide laurique purifié par distillation fractionnée des éthers méthyliques du mélange d'acides contenus dans l'huile de coprah, d'après les indications de Haller et Ioussoufian (*C. R.*, 1906, t. **143**, p. 803. Cet acide forme une matière première suffisante pour la préparation du chlorure de lauryle pur, la distillation fractionnée consécutive de ce chlorure constituant, en effet, un mode de purification supplémentaire.

(3) *D. ch. G.*, 1876, t. **9**, p. 1932.

(4) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 1379.

$SOCl^2$ ont donné, après élimination de $SOCl^2$ en excès 800 gr. d'un mélange de chlorures passant de 110-200° sous 15 mm. Hg avec palier très important à 145°.

Nous désignons respectivement sous le nom de chlorures de « lauryle, palmityle, stéaryle *bruts* » les mélanges de chlorures obtenus par traitement du mélange des acides provenant directement de la saponification des corps gras appropriés :

Le chorure de « lauryle brut » renferme environ 40 0/0 de chlorure de lauryle pur.

Le chlorure de « palmityle brut » renferme environ 80 0/0 de chlorure de palmityle pur.

Le chlorure de « stéaryle brut » renferme environ 70 0/0 de chlorure de stéaryle pur.

Les deux tableaux suivants donnent les caractéristiques principales des chlorures purs et bruts.

Chlorures d'acides « purs ».

	E/15 fraction séparée	F fraction	F chlorure pur
Chlorure de lauryle........	143-148°	»	»
— de palmityle	192-196	»	»
— de stéaryle	211-219	22-25°	24°

Chlorures d'acides « bruts ».

	E 15 fraction séparée	F fraction séparée
Chlorure de « lauryle brut ».......	110-200°	»
— de « palmityle brut » ,...	185-120	»
— de « stéaryle brut »	195-225	liquide

III. — Essais préliminaires.

Dans une première série d'essais préliminaires, nous avons fait réagir le chlorure de palmityle brut sur de *la cellulose non modifiée* en présence de pyridine. Les essais ont été effectués en autoclave à des températures de 80°, 110° et 130°.

Dans aucun cas, nous n'avons pu isoler des éthers cellulosiques *solubles* et nous avons toujours exclusivement obtenu des produits insolubles analogues à ceux préparés par Grün et Wittka.

Dans une seconde série d'essais, nous sommes partis de celluloses *modifiées*.

En faisant réagir environ 5 parties de chlorure d'acide sur une partie d'une cellulose modifiée (en particulier hydrocellulose « Girard ») nous sommes arrivés à une *solubilisation* presque intégrale de la molécule cellulosique. La partie soluble est, d'après l'analyse, *un diéther*-sel de la cellulose et la partie insoluble un *monoéther*. Le *triéther* a été obtenu en faisant réagir un grand excès de chlorure d'acide (50 parties environ).

Les rendements en produits solubles (diéthers) sont les suivants pour les différentes celluloses modifiées employées :

Cellulose mercerisée			néant
Cellulose précipitée d'une solution de viscose			»
—	—	cupro-ammoniacale	37 0/0
Hydrocellulose « Girard »	à H^2SO^4 1 0/0		28.2
—	—	à H^2SO^4 3 0/0	81.3-84.8

On peut conclure de ces « essais préliminaires » que l'hydrocellulose « Girard » à H^2SO^4 3 0/0 peut être avantageusement employée pour la préparation des éthers-sels cellulosiques *solubles* des acides gras supérieurs.

IV. — Préparation et étude chimique des éthers-sels cellulosiques solubles des acides gras supérieurs.

A. — *Préparation* : 1° *Mono et diéthers.*

Nous avons préparé les *laurates*, les *palmitates* et *stéarates* de cellulose soit purs, soit techniques en faisant réagir dans un appareil à agitateur mécanique, à 110-120° pendant environ 3 heures :

5 parties de chlorure d'acide pur ou brut.
sur 1 partie d'hydrocellulose « Girard » à H^2SO^4 3 0/0
en présence de 3 parties de pyridine
et 5 parties de toluène.

On suit la marche de la réaction par des prises d'essais tous les quarts d'heure; la masse visqueuse devient de plus en plus soluble dans le benzène.

La réaction une fois terminée, on précipite le mélange d'éthers formés par de l'alcool ordinaire, lave plusieurs fois à l'alcool, sèche et redissout le produit dans le benzène. La solution benzénique est centrifugée dans une centrifugeuse « Sharpless », à marche continue, tournant à 35.000 tours à la minute. On sépare ainsi 10 à 20 0/0 de produit insoluble (monoéthers). La précipitation du produit soluble (diéther) s'effectue ensuite dans des bacs à agitation mécanique, la solution benzénique coulant en filets minces dans l'alcool.

Rendements. — Le rendement en produit *soluble* varie en raison inverse du poids moléculaire de l'acide gras employé. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Dilaurate de cellulose	80-85 0/0	du rendement	théorique
Dipalmitate de cellulose	70-80	—	—
Distéarate de cellulose	60-70	—	—

2° *Triéthers.* — Les *triéthers* peuvent être obtenus en faisant réagir 50 parties de chlorure d'acide sur une partie d'hydrocellulose. On les prépare cependant plus facilement à partir des diéthers correspondants. On fait réagir, par exemple, sur 1 p. de *diéther* dissous dans un mélange de 4 p. de pyridine et 1 p. de toluène, 5 p. de chlorure d'acide. On chauffe le mélange pendant 2 heures à 100° environ. La masse visqueuse est lavée plusieurs fois à l'alcool et purifiée par précipitations successives.

B. — *Propriétés.*

En raison de la similitude des propriétés physiques et chimiques des *laurates*, *palmitates* et *stéarates* de cellulose purs nous avons groupé ci-dessus leurs principales propriétés :

a) *Monoéthers.* — Les monoéthers se présentent sous forme de grains constitués par des fibres très raccourcies. Les points de ramollissement des différents éthers sont les suivants :

Monolaurate................	190-200°	avec décemposition
Monopalmitate.............	180°	—
Monostéarate...............	180-190°	—

Les monoéthers sont caractérisés par leur *insolubilité* dans tous les solvants organiques et les dissolvants habituels de la cellulose, par exemple, la liqueur de Schweitzer. Sous l'action d'un grand nombre de solvants, comme par exemple : le chloroforme, les carbures aromatiques, l'éther, etc., ils subissent un gonflement considérable en formant une gelée transparente, et peuvent être reprécipités de cet état de gonflement sous forme d'une poudre fine par l'alcool, l'acétone et l'acide acétique glacial.

b) *Diéthers.* — Les diéthers-sels cellulosiques des acides gras supérieurs peuvent être obtenus, suivant les conditions de précipitation, sous forme de grains ou de fibres de longueur variable.

Les points de fusion des diéthers purs ne sont pas nets, leurs points de ramollissement sont les suivants :

Dilaurate pur.................	85-90°	sans décomposition
Dipalmitate pur..............	100°	—
Distéarate pur................	85-90°	—

Les diéthers sont, contrairement aux monoéthers, caractérisés par leur *solubilité* dans un grand nombre de dissolvants organiques, plus spécialement dans le *benzène* et, en général, dans les *carbures aromatiques.*

Parmi les autres solvants organiques, nous signalons :

Le chloroforme, le tétrachloréthane, le tétrachlorure de carbone et. en général, les *solvants chlorés.*

Le formiate d'amyle, l'acétate de butyle et, en général, les éthers des acides gras.

Les *acides gras* et leurs *glycérides.*

La pyridine, ses homologues, les *bases analogues.* Les dissolvants mixtes, par exemple le mélange éther de pétrole — ou pétrole lampant — benzène.

Les diéthers précipitent facilement de ces solutions par l'*alcool*, l'*acide acétique* glacial et l'*acétone* en excès. L'eau ne détermine en général aucune précipitation, mais donne lieu à une émulsion.

Les pellicules obtenues par évaporation d'une solution benzénique par exemple, sont d'une souplesse remarquable, mais n'atteignent ni la dureté ni la résistance des pellicules obtenues à partir des nitro et acéto-celluloses. Les propriétés mécaniques des pellicules

dépendent beaucoup de l'état de dégradation de la matière première employée, c'est ainsi qu'en partant d'une hydrocellulose « Girard » à H^2SO^4 3 0/0, dont l'indice de cuivre dépassait 3, nous avons obtenu des produits cassants.

Les pellicules à base d'éthers gras de la cellulose sont complètement *imperméables à l'eau* et n'y subissent aucun gonflement.

Leur résistance aux agents hydrolysants (acides et bases) est nettement supérieure à celle des nitro et acéto-celluloses. Les diéthers sont insolubles dans les acides minéraux concentrés, par exemple H^2SO^4, alors que les nitro et acéto-celluloses s'y dissolvent complètement après 1 heure. La saponification alcaline à chaud, par KOH alcoolique $n/2$ est incomplète même après huit jours de contact.

Les pellicules des diéthers sont complètement *ininflammables*; au contact d'une flamme, elles ne brûlent pas, mais elles fondent en répandant l'odeur nette d'acides gras.

c) *Triéthers.* — Les triéthers sont très difficiles à obtenir sous forme de libres. Dans les conditions normales de précipitation, ils se séparent sous forme d'une masse grenue ou de paillettes assez dures à froid et très élastiques à chaud. Leurs points de ramollissements sont les suivants :

Trilaurate.............	90°	complètement liquide	vers 180°
Tripalmitate..........	80	—	—
Tristéarate	75	—	—

Les dissolvants des triéthers sont les mêmes que ceux des diéthers. Les pellicules sont encore plus molles que celles obtenues à partir des diéthers.

C. — *Constitution* :

1° *Ethers-sels d'acides gras supérieurs purs.*

a) Analyse élémentaire. Les résultats obtenus sont les suivants :

Substances	Gr	CO^2	H^2O	Trouvé C 0/0	Trouvé H 0/0	Calculé C 0/0	Calculé H 0/0
	gr	gr	gr				
Monolaurate......	0,1924	0,4584	0,1744	64.97	10.14	62.79	9.30
Monopalmitate ...	0,1670	0,4065	0,1525	66.38	10.20	66.00	10.00
Monostéarate.....	0,1762	0,4397	0,1683	68.06	10.69	67.23	10.27
Dilaurate.........	0,1926	0,4840	0,1810	68.54	10.50	68.44	10.29
Dipalmitate	0,1735	0,4578	0,1724	71.96	11.12	71.47	10.97
—	0,2185	0,5762	0,2155	71.93	11.04	»	»
Distéarate........	0,1796	0,4750	0,1854	72.13	11.55	72.54	11.24
Trilaurate........	0,1883	0,4871	0,1775	70.55	10.55	71.19	10.73
Tripalmitate......	0,1782	0,4796	0,1806	73.40	11.34	73.97	11.41

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les monoéthers sont vraisemblablement constitués par un mélange de monoéthers et d'une petite quantité de diéthers, que les diéthers sont suivant les cas, soit des diéthers purs, soit des mélanges de diéthers, avec une faible proportion de triéthers, et enfin que les triéthers contiennent une petite quantité de diéthers.

b) Détermination de la teneur en acide gras par gravimétrie.

Nous avons effectué la saponification alcaline du dipalmitate de cellulose au moyen de NaOH à 50 0/0 en présence d'alcool absolu. Le ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant est chauffé à feu nu au moins pendant 2 jours. On transforme le savon obtenu en acide palmitique par H^2SO^4 à 30 0/0, reprend par l'éther, lave, décante, sèche sur du sulfate de soude anhydre, filtre et pèse l'acide gras dans le ballon taré après élimination de l'éther dans le vide.

Résultat : teneur en acide palmitique 0/0 ; trouvé : 78.8 ; calculé : 80.02.

2° *Ethers-sels cellulosiques obtenus à partir de mélanges d'acides gras supérieurs.*

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

a) Monoéthers :

	Trouvé C 0/0	Trouvé H 0/0
Monolaurate	67.75	9.90
Monopalmitate	66.50	10.83
Monostéarate	69.90	10.89

b) Diéthers :

		Trouvé				
Dilaurate :	C 0/0	69.36	69.78			
—	H 0/0	10.40	10.33			
Dipalmitate :	C 0/0	71.11	71.34	71.13	70.96	71.40
—	H 0/0	10.53	11.07	11.36	11.09	11.16
Distéarate :	C 0/0	72.96	79.40			
—	H 0/0	11.40	11.30			

V. — Ethers cellulosiques mixtes contenant un radical acide gras supérieur dans la molécule.

Nous avons cherché à obtenir des éthers cellulosiques *mixtes définis*, renfermant un radical *acide gras supérieur* à côté de radicaux acides minéraux, par exemple le radical NO^3, ou organiques inférieurs, comme par exemple le radical acétique, en faisant réagir les chlorures d'acides gras supérieurs, en présence de pyridine, non plus sur la cellulose elle-même, mais bien sur les éthers-sels de la cellulose, tels que *la nitro* et *l'acéto-cellulose.*

Nous avons préparé par ce procédé les éthers mixtes suivants : *Nitro-lauro(palmito)*celluloses et *acéto-lauro(palmito)*celluloses (1).

1° *Nitro-lauro(palmito)celluloses.*

Mode opératoire. — Comme matière première, nous avons employé des nitrocelluloses titrant de 10.80 à 11.30 N 0/0.

10 gr. de nitrocellulose ont d'abord été séchés, pendant une 1/2 h., à 90°, puis dissous dans 24 gr. de pyridine; on ajoute ensuite un mélange de 30 gr. de toluène et 30 à 40 gr. de chlorure d'acide. La température monte rapidement à 45°, la nitrocellulose se précipite sous forme d'une masse pâteuse, en même temps que la combinaison d'addition de pyridine et de chlorure d'acide. La masse devient de plus en plus fluide. La réaction terminée, ce qui demande une 1/2 h. à 1 h., à 45-50°, on précipite par un grand excès d'alcool. Le toluène est avantageusement remplacé par le tétrachloréthane. En dépassant 60°, il y a formation de vapeurs nitreuses et décomposition rapide jusqu'à carbonisation.

Propriétés. — Les éthers mixtes obtenus se présentent sous forme fibreuse très nette et sont notablement moins inflammables que les nitrocelluloses initiales.

Leur solubilité a complètement changé par rapport à celle de la nitrocellulose initiale. Les nitro-lauro(palmito)celluloses sont, comme les éthers-sels cellulosiques des acides gras supérieurs simples, solubles dans les *carbures aromatiques*, le chloroforme, le tétrachloréthane, la pyridine, etc., et complètement insolubles dans l'alcool, l'éther, le mélange éther-alcool, l'acétone, l'acide acétique, etc.

Les pellicules obtenues à partir des solutions benzéniques sont à la fois souples et résistantes. La résistance aux agents chimiques est supérieure à celle des cotons nitrés.

Constitution. — La détermination de l'azote sur les produits préparés à partir d'une nitrocellulose contenant 10,80 0/0 N a été faite d'après la méthode de Dumas, par combustion.

	Substance gr	cc. N	N 0/0 trouvé	N 0/0 calculé
Lauro-dinitrocellulose......	0,2160	12,8 à 17°/755	6.10	6.4
Palmito-dinitrocellulose...	0,2500	13,2 à 25°/760	5.93	5.7

On peut donc admettre que les produits obtenus résultent de l'éthérification du troisième OH disponible de la dinitrocellulose par un radical acide gras supérieur.

2° *Lauro(palmito)di-acéto-cellulose.*

Préparation. — Comme matière première nous avons employé un acétate de cellulose titraut environ 50,53 0/0 en acide acétique,

(1) Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, Henkel v. Donnersmark, dans son brevet D. K. P., 1898, t. **112**, p. 817 a dû obtenir un acétopalmitate de cellulose d'une composition indéterminée.

ce qui correspond à peu près à un diacétate de cellulose (48,2 0/0).

25 gr. d'acétate de cellulose, dissous dans 50 gr. de tétrachloréthane et 15 gr. de pyridine, sont traités par 40-55 gr. de chlorure d'acide. La durée de l'éthérification est d'une heure environ, à 80-100°.

Les rendements sont les suivants :

Lauro-diacétocellulose..........	91.0 0/0 du rendement théorique	
Palmito-diacétocellulose........	84.2	— —

Propriétés. — Les propriétés, et en particulier les solubilités, sont à peu près les mêmes que celles des nitro-lauro(palmito)celluloses. Ce sont des produits fibreux, ininflammables et très résistants aux agents chimiques. Les solubilités ont complètement changé par rapport à l'acétate initial. Les meilleurs dissolvants sont les carbures aromatiques (1).

Constitution. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

1) Lauro-diacétocellulose :

S = 0gr,1988 CO^2 = 0gr,4310 H^2O = 0gr,1521

Calculé pour $C^6H^7O^2(O^2C^2H^3)^2O^2C^{12}H^{23}$:

	Trouvé	Calculé
C 0/0..................	60.50	61.7
H 0/0..................	8.56	8.4

2) Palmito-diacétocellulose :

S = 0gr,1828 CO^2 = 0gr,4235 H^2O = 0gr,1519

Calculé pour $C^6H^7O^2(O^2C^2H^3)^2O^2C^{16}H^{31}$:

	Trouvé	Calculé
C 0/0..................	63.20	64.46
H 0/0..................	9.30	9.10

Les éthers-sels obtenus correspondent donc sensiblement à une cellulose diacétylée renfermant en plus un radical acide gras supérieur dans sa molécule.

CONCLUSIONS

1° La réaction de Wohl, appliquée aux *hydrocelluloses* et en particulier aux hydrocelluloses sulfuriques de Girard fournit des dérivés cellulosiques *solubles* des acides gras supérieurs.

Suivant les conditions dans lesquelles on se place, on obtient, soit des mono-, soit des di-, soit des triéthers de la cellulose ;

2° La température optima de la réaction est voisine de 110° ;

(1) La solubilité dans les carbures aromatiques permet d'associer le caoutchouc aux éthers mixtes renfermant un radical acide gras supérieur et en général aux éthers cellulosiques d'acides gras supérieurs; on obtient ainsi des produits ayant des propriétés intermédiaires entre celles du caoutchouc et des éthers cellulosiques.

3° A mesure que le nombre d'atomes de carbone du radical « acide gras » augmente, le rendement en produit soluble diminue. Le rendement en produit soluble croît avec l'indice de cuivre de la cellulose. D'autre part, les propriétés plastiques de la pellicule sont intimement liées au degré de dégradation de la cellulose initiale ;

4° La réaction de Wohl appliquée à la cellulose non modifiée et aux *celluloses gonflées* (hydracelluloses) ne produit aucune solubilisation, mais seulement un gonflement de la fibre, avec formation d'éthers cellulosiques d'acides gras supérieurs, insolubles, analogues à ceux de Grün et Wittka ;

5° La réaction de Wohl appliquée aux *éthers-sels cellulosiques minéraux* ou *organiques*, et plus spécialement aux diéthers fournit des *triéthers mixtes* renfermant un radical acide gras supérieur dans leur molécule ;

6° La solubilité complète dans les *carbures aromatiques* des éthers cellulosiques des acides gras supérieurs simples et mixtes, peut être considérée comme une propriété caractéristique de ces éthers.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

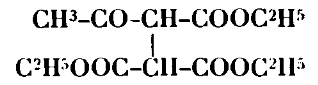
N° 88. — Condensation des éthers maloniques avec les éthers acétylacétiques (I); par MM. H. GAULT et L. KLEES.

(27.3.1926.)

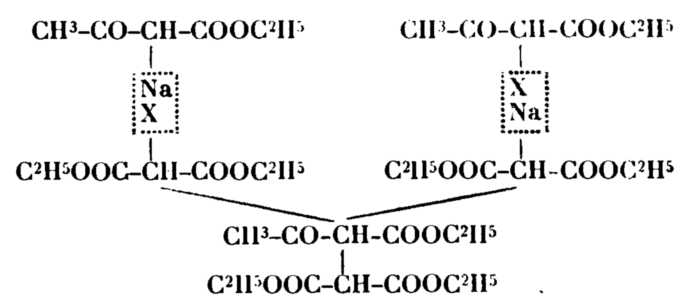
Introduction.

Le but initial que nous nous sommes proposé dans ce travail était de trouver un nouveau mode de préparation des acides α-alcoyl et α.β-alcoyllévuliques, qui n'ont fait l'objet que de rares études.

La condensation de l'éther acétylacétique α-halogéné avec l'éther malonique sodé et inversement de l'éther malonique halogéné avec l'éther acétylacétique sodé devrait fournir normalement l'éther acétyléthanetricarbonique :



d'après le schéma suivant :



En réalité la nature des produits formés au cours de ces réactions varie essentiellement suivant le milieu dans lequel on effectue la condensation et suivant les matières premières employées.

Seules, la réaction de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé en milieu toluénique et la réaction de l'éther malonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé conduisent au produit de condensation normal, à l'éther acétyléthanetricarbonique.

Toutes les autres condensations sont anormales, et nous n'avons pu parvenir en particulier à préparer les éthers alcoylacétyléthanetricarboniques.

Le présent mémoire comprend les quatre chapitres suivants :

1° Condensation des éthers acétylacétiques α-halogénés avec les éthers maloniques sodés.

A) Ether acétylacétique α-bromé.
» malonique sodé
B) Ether acétylacétique α-chloré.
» malonique sodé
a) Milieu alcoolique
b) Milieu toluénique.

2° Condensation des éthers acétylacétiques sodés avec les éthers maloniques halogénés.

A) Ether malonique bromé
» acétylacétique sodé
B) Ether malonique chloré
» acétylacétique sodé.

3° Etude réfractométrique des deux éthers acétyléthanetricarboniques.

4° Transformations réciproques des deux éthers acétyléthanetricarboniques tautomériques.

Condensation des éthers acétylacétiques α-halogénés avec les éthers maloniques sodés.

A) Ether acétylacétique α-bromé et éther malonique sodé.

Préparation de l'éther acétylacétique α-bromé.

$$\mathrm{CH^3CO{-}\overset{\alpha}{C}H(Br){-}\overset{o}{C}OOC^2H^5}$$

Nous avons préparé l'éther acétylacétique α-bromé d'après Konrad (1) par bromuration directe de l'éther acétylacétique. On ajoute à une molécule d'éther acétylacétique (130 gr.) à peu près le même volume d'eau et de glace finement pilée et on refroidit en outre le

(1) *Bull.* 1896, t. 29, p. 1024.

mélange extérieurement par de la glace. Quand la température est descendue à 0° environ, on fait couler, goutte à goutte et en évitant toute élévation de température, une molécule de brome (160 gr.) dans le mélange que l'on agite constamment; le brome se fixe rapidement et l'acide bromhydrique qui se forme se dissout dans l'eau.

La bromuration terminée, on reprend le produit à l'éther. On sépare la couche aqueuse, et la solution éthérée est lavée jusqu'à disparition de l'acide bromhydrique. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on évapore l'éther.

Le dérivé bromé est distillé sous 15 mm. avec une puissante colonne Vigreux (15 chicanes).

On n'obtient pas de palier bien déterminé.

Le produit recueilli entre 104-110° sous 15 mm. (R[t] 76 0/0) est directement employé pour la réaction.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,2110; AgBr, 0gr,1907; Br 0/0, 38.47. — Calculé pour $C^6H^9O^3Br$ (M = 209) : Br 0/0, 38,25.

L'éther α-bromacétylacétique dégage au bout de 15 à 20 heures de l'acide bromhydrique et il se produit simultanément à la température ordinaire (1) une migration du brome de la position α en γ

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\overset{\alpha}{C}H(Br)\text{-}\overset{O}{C}OOC^2H^5 \longrightarrow \overset{\gamma}{C}H^2(Br)\text{-}\overset{\beta}{C}O\text{-}\overset{\alpha}{C}H^2\text{-}\overset{O}{C}OOC^2H^5$$

L'élévation de la température n'a pas une grande influence sur cette transposition intramoléculaire et en particulier une distillation dans le vide ne provoque pas de changement de constitution de l'éther bromé.

Cette transposition est souvent quantitative au bout de quelques semaines et elle est catalysée par des traces d'acide bromhydrique : l'élimination de l'acide bromhydrique du produit brut est donc d'une importance capitale.

Condensation de l'éther acétylacétique α-bromé avec l'éther malonique sodé.

Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant puissant, surmonté d'un tube à chlorure de calcium, le tout parfaitement sec, on introduit 500 cc. d'alcool absolu dans lequel on fait dissoudre 0,5 molécules de sodium (11gr,5). Dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium ainsi obtenue, on verse ensuite 0,5 mol. (80 gr.) d'éther malonique. On laisse en repos pendant 2 à 3 heures, puis on ajoute goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, 0,5 mol. (204gr,8) d'éther acétylacétique α-bromé en agitant constamment.

La condensation est très vive et dégage beaucoup de chaleur, il

(1) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 3168.

est donc essentiel de refroidir le ballon par un mélange réfrigérant glace et eau.

Le mélange brunit fortement et il se forme rapidement un dépôt de bromure de sodium.

Au bout de 40 minutes à une heure, le mélange est devenu complètement neutre. On chasse l'alcool au B.-M. dans le vide. On essore le bromure de sodium et on le lave à l'éther. On recueille la quantité théorique de bromure de sodium, 51 gr. (0,05 mol.).

L'huile brute est reprise à l'éther; la solution éthérée, après lavage à l'acide sulfurique 10 0/0, puis à l'eau, est séchée et l'éther est évaporé.

Produits de la condensation.

a) *Ether éthanetétracarbonique.* — L'huile résiduelle (115 gr. R[t] 30 0/0) laisse déposer au bout d'un certain temps 3 à 4 0/0 de produit cristallisé que nous avons identifié avec l'éther éthanetétracarbonique par son point de fusion et celui du mélange avec cet éther pur. (F. 76°.)

Dosage de C et H. — Subst., $0^{gr},2051$; CO^2, $0^{gr},3993$; H^2O, $0^{gr},1292$; C 0/0, 53,10; H 0/0, 7,00. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^8$ (M = 318): C 0/0, 52,85; H 0/0, 6,91.

Saponification. — Saponifié par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition, cet éther perd facilement deux molécules d'anhydride carbonique et se transforme en acide succinique (F. 183°).

Remarque. — Cette réaction n'est pas inattendue et un grand nombre d'auteurs ont signalé la formation de l'éther éthanetétracarbonique dans de nombreuses réactions, p. ex. dans la condensation de l'éther malonique sodé avec les iodures alcooliques (1), dans la réaction de la bromacétone sur le malonate d'éthyle sodé, etc. (2).

b) *Ether malonique.* — L'huile, débarrassée de l'éther éthanetétracarbonique est distillée sous 15 mm. dans un ballon à tubulure latérale sans chicanes.

On recueille 31 0/0 ($36^{gr},5$) d'huile passant entre 80° et 110° sous 15 mm. La pression monte ensuite de 15 à 80 mm., la distillation donnant lieu à une décomposition.

21 0/0 d'huile ($24^{gr},5$) distillent de 110 à 155° sous 15-80 mm.

Ces deux fractions sont saponifiées par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition.

Cette hydrolyse, terminée au bout de 2 heures, fournit un produit bien cristallisé qui a été identifié avec l'acide malonique par son point de fusion et celui du mélange avec cet acide pur (F. 134°).

52 0/0 de l'huile brute sont donc constitués par de l'éther malonique. [Eb_{15} = 90-91°].

c) *Huile résiduelle.* — La distillation se ralentit ensuite, la température monte rapidement à 190° et la pression s'élève à 90 mm. De 190 à 240°, on recueille 23 gr. (20 0/0) d'une huile jaunâtre qui est probablement un produit de décomposition.

(1) Giovanni Rombo, *Gaz.*, 1905, t. 35, p. 115.
(2) H. Gault et T. Salomon, *Ann. de chim.* (10), 1924, t. 2, p. 149.

Dans le ballon de distillation, il reste un résidu fortement résinifié (25 0/0, 28 gr.)

Etant donnée la *forte proportion d'éther malonique* que l'on retrouve à la distillation (on récupère 61 gr. d'éther malonique), alors que la quantité initiale employée était de 80 gr., et en tenant compte des pertes dues au lavage et à la formation de l'éther éthanetétracarbonique, il est logique d'admettre que l'huile qui se forme est presque exclusivement constituée par un composé ne renfermant que des groupements acétylacétiques.

Etude de l'huile. — Les essais que nous avons effectués en vue de préparer des dérivés cétoniques en partant du produit brut de condensation ou de la fraction de distillation passant entre 190-240° ont donné des résultats négatifs.

La phénylhydrazine en solution alcoolique, l'acétate et le chlorhydrate de semicarbazide en milieu hydro-alcoolique ainsi que l'hydrazine et l'hydroxylamine n'ont pas fourni de dérivés cristallisés.

Les essais de saponification de l'huile distillée par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition ne nous ont conduit qu'à des résines et des gommes incristallisables.

d) *Ether succinylsuccinique.* — Au cours d'une de ces condensations, nous avons obtenu à l'essorage, un poids anormal de bromure de sodium brut.

La dissolution de ce bromure de sodium dans l'eau nous a permis de séparer des cristaux jaunes verdâtres qui ont été essorés et débarrassés par l'alcool froid des traces d'huile qu'ils retiennent comme impureté.

Identification. — Ce produit a été identifié avec l'éther succinylsuccinique par son point de fusion (le point de fusion de notre produit et celui du mélange avec l'éther pur étant identiques : F. 124°), ainsi que par l'examen analytique et chimique.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2605; CO^2, 0gr,5358; H^2O, 0gr,1443; C 0/0, 56,10; H 0/0, 6,15. — Calculé pour $C^{12}O^6H^{16}$ (M = 256): C 0/0, 56,25; H 0/0, 6,25.

La détermination du poids moléculaire a présenté quelques difficultés, le composé étant soluble, pour les concentrations habituelles, dans les dissolvants cryoscopiques à chaud ou à température ordinaire mais précipitant par refroidissement. C'est le cas pour le benzène, l'acide acétique, le camphre et le bromure d'éthylène.

Le phénol, par contre, est un dissolvant cryoscopique excellent pour ce composé et les chiffres obtenus sont constants.

Poids moléculaire. — Phénol : 22gr,281; Subst., 0gr,9156. $\Delta = 1°,t$. M = 268. — Calculé pour $C^{12}O^6H^{16}$: 256. Deux autres déterminations ont donné : M = 265, M = 270.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de notre com-

posé correspondent exactement à celles indiquées pour l'éther succinylsuccinique.

La solution alcoolique de l'éther est fortement fluorescente et elle est colorée en rouge cerise par le perchlorure de fer; les cristaux de l'éther se colorent en jaune orange au contact d'une solution diluée de soude.

Enfin la saponification par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition détermine un départ d'anhydride carbonique. La solution chlorhydrique évaporée dans le vide fournit de beaux cristaux de para-cyclohexanedione.

```
        CO—CH²
       /      \
   CH²          CH²      (F. 78°)
       \      /
        CH²-CO
```

Hypothèse relative à la formation de l'éther succinylsuccinique. — Hantzsch indique que l'éther succinylsuccinique se forme facilement si on fait réagir l'éthylate de sodium sur l'éther acétylacétique γ-bromé. En employant l'éther α-bromé pur, cette réaction n'a pas lieu.

Pour expliquer la formation anormale de cet éther au cours de la condensation, il faut admettre qu'une partie de l'éther acétylacétique α-bromé s'est transformé en éther γ-bromé qui à un moment donné s'est trouvé en présence d'éthylate de sodium, de telle manière que l'éther succinylsuccinique a pu prendre naissance.

Remarque. — En milieu éthéré, la condensation de l'éther acétylacétique α-bromé avec l'éther malonique sodé se fait d'une façon analogue à la condensation effectuée en milieu alcoolique.

B) Ether acétylacétique α-chloré et éther malonique sodé.

Cette condensation donne des résultats différents, suivant que l'on opére en milieu alcoolique ou toluénique.

En milieu alcoolique il se produit une alcoolyse et il se forme de l'éther acétique, de l'éther éthanetricarbonique, et de l'éther propanetétracarbonique.

En milieu toluénique, en l'absence complète d'alcool, on obtient de l'éther éthylidènehydroxy-éthanetricarbonique qui constitue la forme énolique de l'éther acétyl-éthanetricarbonique.

```
          OH
          |
     CH³-C = C-COOC²H⁵
             |
  C²H⁵OOC-CH-COOC²H⁵
```

Préparation de l'éther acétylacétique α-chloré :

$$\overset{\alpha}{} \quad \overset{o}{}$$
$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}COOC^2H^5$$

1° *Chloruration directe (Méthode de Mewes)* (1).

On fait passer à la lumière diffuse un courant assez lent de chlore à travers l'éther acétylacétique. L'éther acétylacétique se colore en jaune verdâtre et s'échauffe modérément. D'après Mewes, il faut arrêter le courant de chlore lorsqu'on constate une augmentation de poids de 7 à 8 gr. pour 20 gr. d'éther acétylacétique. Si on opère sur des quantités plus considérables, il est préférable d'arrêter la chloruration lorsque l'on observe une augmentation de 6 gr. pour 20 gr. d'éther acétylacétique.

Nous avons opéré sur 200 gr. d'éther acétylacétique, le chlore arrivant à raison de 3-4 bulles toutes les 2 secondes. La température de l'éther acétylacétique s'élève assez rapidement de 19 à 35-38°.

Nous avons arrêté la chloruration dès que nous avons constaté une augmentation de poids de 53 gr.

Le produit chloré a été repris à l'éther; la solution éthérée, lavée préalablement au bicarbonate et à l'eau, est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et l'éther est évaporé au B.-M.

Le produit brut a été soumis à une distillation fractionnée sous 15 mm. Malgré une colonne Vigreux de 19 chicanes, nous n'avons pu obtenir de palier dans la courbe de distillation.

Les premières gouttes passent vers 78°. De 78 à 90°, le thermomètre monte plus lentement et dans cet intervalle de température on recueille 64 gr. d'huile.

Le dosage de chlore effectué sur cette fraction indique qu'elle est formée par un mélange d'éthers mono- et dichloracétylacétiques.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,3483; AgCl, 0gr,3904; Cl 0/0, 27,70. — Calculé pour $C^6H^9O^3Cl$ (M = 164,5) Cl 0/0, 21,55.

Il n'est pas commode de séparer par distillation l'éther monochloré et l'éther dichloré, les températures d'ébullition de ces deux éthers à pression ordinaire, ne différant que de 11° (E. éther monochloré 194°. E. éther dichloré 205-207°).

2° *Chloruration par le chlorure de sulfuryle (méthode d'Allihn* (2).

Cette méthode est beaucoup plus rapide et donne de bons rendements.

On fait couler goutte à goutte une molécule de chlorure de sulfuryle (135 gr.) dans une molécule d'éther acétylacétique (130 gr.) :

(1) *Ann. chem.*, 1888, t. 59, p. 245.
(2) *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 567.

il se produit un très léger échauffement et le dégagement de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux devient rapidement très abondant.

La réaction s'effectue d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + SO^2Cl^2 \rightarrow$$

$$SO^2 + HCl + CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H\text{-}COOC^2H^5$$

Après lavage, on sèche le produit brut sur du sulfate de sodium anhydre et on distille l'éther chloré sous 12 mm., en se servant d'une forte colonne Vigreux. Le produit distille très bien et on recueille avec un rendement de 85 0/0 l'éther α-chloracétylacétique qui passe de 86-89° sous 12 mm.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,2403 ; AgCl, 0gr,2120 ; Cl 0/0, 21,81. — Calculé pour $C^6H^9O^3Cl$ (M = 164,5) : Cl 0/0, 21,55.

L'éther acétylacétique α-chloré est une huile incolore, d'une odeur piquante, irritant fortement les yeux. Cet éther α-chloré est stable, on peut le conserver pendant plusieurs mois, sans qu'il change de constitution.

a) *Condensation de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé en milieu alcoolique.*

Mode opératoire. — On verse dans les conditions expérimentales ordinaires, 0,5 mol. (80 gr.) de malonate d'éthyle dans une solution alcoolique (500 cc.) d'éthylate de sodium (0,5 mol.). Après 2 heures on ajoute au mélange par petites portions 85 gr. d'éther acétylacétique α-chloré (0,5 mol.). La réaction n'est pas violente, et si l'on ajoute lentement l'éther acétylacétique chloré, on n'observe aucun échauffement.

Le mélange est abandonné à la température du laboratoire pendant 24 heures. Comme au bout de ce temps le contenu du ballon est encore fortement basique, on termine la réaction en chauffant 3 heures au B.-M. Il se forme un dépôt de chlorure de sodium.

Produits de la condensation.

a) *Ether acétique.* — Après ce traitement, le mélange qui est devenu neutre, dégage une odeur très nette d'éther acétique.

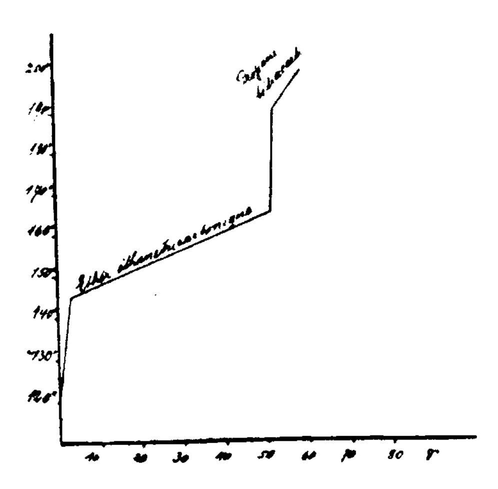
On distille au B.-M. une petite partie de l'alcool ; les premières gouttes passant à la distillation vers 76°, présentent l'odeur très nette et caractéristique de l'éther acétique. Cet éther ne peut provenir que d'une alcoolyse qui s'est produite au cours de la réaction.

Après refroidissement on verse le mélange dans un excès d'eau glacée acidifiée par l'acide sulfurique. Il se précipite une huile jaunâtre que l'on épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée et séchée, laisse, après évaporation de l'éther, 86 gr. de résidu huileux.

Cette huile est soumise à une distillation sous 15 mm. On obtient les fractions suivantes :

			gr				gr
I.	35–75°	20mm.......	10,0				
II.	75–120°	20mm.......	14,4				
III.	120–145°	20-15mm....	3,0				
IV.	145–165°	15mm.......	49,0				
V.	165–200°	25mm.......	8,0	Rectification	165-190°	15mm .	2,0
					190-200°	15mm .	5,5

Résidu de la distillation 1gr,5.



Courbe de distillation.

b) *Ether chloracétique.* — La fraction I est distillée sous pression ordinaire ; après plusieurs rectifications on obtient quelques grammes d'une huile incolore qui distille à pression ordinaire de 143 à 145°.

Ce produit est identifié avec l'éther chloracétique par son odeur caractéristique, son point d'ébullition et par le dosage de chlore.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,2200; AgCl, 0gr, 472; Cl 0/0, 27,79. — Calculé pour $C^4H^7O^2Cl$ (M = 176) : Cl 0/0, 28,95.

La fraction II donne à la rectification sous 15 mm. un palier vers 88° correspondant au passage de l'éther acétylacétique α-chloré et un palier vers 94° correspondant au passage de l'éther malonique.

c) *Ether éthanetricarbonique* :

$$\begin{array}{c} H^2C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}HC\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

. La fraction passant entre 145 et 165° sous 15 mm. est constituée par de l'éther éthanetricarbonique, ainsi que le démontre l'examen chimique et analytique.

A la rectification on obtient nettement un palier vers 150°, tem-

pérature correspondant au point d'ébullition de l'éther éthanetricarbonique.

Saponification. — 12gr,3 d'huile (0,05 mol.) obtenue à la rectification sont hydrolysés par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition. Cette saponification détermine un départ d'anhydride carbonique qui cesse au bout de 5 à 6 heures quand l'hydrolyse est complète. Par évaporation de l'acide chlorhydrique au B.-M., dans le vide, on recueille 5gr,3 d'un produit cristallisé qui a été identifié avec l'acide succinique par son point de fusion et par celui du mélange avec l'acide pur (F. 183°).

(Le rendement en acide succinique est d'environ 90 0/0).

Dosage de C et H. — Le dosage de carbone se fait difficilement dans un tube à combustion ordinaire. les valeurs trouvées pour le carbone sont toujours trop faibles et varient entre 45 et 50 0/0. Il se forme probablement un peu de graphite que l'on n'arrive pas à brûler complètement.

Par contre, le dosage de carbone s'effectue facilement dans un tube en quartz chauffé au rouge.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3068; CO^2, 0gr,6050; H^2O, 0gr,2071; C 0/0, 53,78; H 0/0, 7,50. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^{6}$ (M = 246) : C 0/0, 53,65; H 0/0, 7,33.

Poids moléculaire. — Subst., 1gr,0317; acide acétique : 29gr,619. Δ = 0°,56; M = 246; calculé M = 242.

d) *Ether propanetétracarbonique* :

CH^2-$COCC^2H^5$
|
C^2H^5OOC-C-$COOC^2C^5$.
|
CH^2-$COOC^2H^5$

La fraction supérieure (1) passant entre 165 à 200° sous 15 mm. est rectifiée.

De 194 à 200° sous 15 mm., la température monte lentement et on recueille de l'éther propanetétracarbonique identifié par l'examen chimique et analytique.

Saponification. — L'hydrolyse acide de cet éther, que l'on effectue avec l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition, détermine un départ d'anhydride carbonique; elle est à peu près terminée au bout de 5 à 6 heures. On sépare par filtration, sur un filtre humide, la petite quantité de résine qui s'est formée, et on évapore l'acide chlorhydrique au B.-M. dans le vide. On obtient un résidu pâteux qui au bout de quelques heures cristallise en masse. Le produit cristallisé obtenu est identifié avec l'acide tricarballylique. Le point de fusion

(1) Cette fraction colore le perchlorure de er en bleu; la coloration provient probablement de traces d'éther éthylidènehydroxy-éthanetricarbonique :

OH
|
CH^3-C—C-$COOC^2H^5$
|
C^2H^5OOC-CH-$COOC^2H^5$

que nous n'avons pu isoler.

du corps cristallisé obtenu et celui du mélange avec l'acide tricarballylique pur sont identiques (F. 157°).

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}COOC^2H^5 \end{array} + 4H^2O \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2\text{-}COOH \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CH^2\text{-}COOH \end{array} + CO^2 + 4C^2H^5OH$$

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3455; CO², 0gr,6840; H²O, 0gr,2237 C 0/0, 53,99; H 0/0, 7,19. — Calculé pour $C^{15}H^{24}O^8$ (M = 332 : C 0/0, 54,21; H 0/0, 7,22.

Poids moléculaire. — Subst., 1gr,6045; acide acétique : 22gr,737. Δ = 0°841, M = 327. — Calculé : M = 332.

Remarque. — Il est important de partir d'un éther acétylacétique monochloré aussi pur que possible et dont la teneur en chlore ne dépasse pas sensiblement 21,55 0/0. Si le pourcentage en chlore est trop élevé, l'huile brute obtenue par la condensation avec le malonate d'éthyle sodé donne à la distillation une fraction importante passant de 200 à 230° sous 15 mm.

C'est ainsi qu'en condensant 0,2 mol. d'éther malonique sodé avec un éther acétylacétique chloré renfermant 28 0/0 de chlore, c'est-à-dire avec un mélange d'éthers mono- et dichlorés, on obtient à la distillation les fractions suivantes :

I. 140° à 170° sous 15 mm., 6 grammes d'huile constituée par de l'éther éthanetricarbonique (transformation par hydrolyse acide en acide succinique).

II. 170° à 200° sous 15 mm., 2 grammes d'huile (ralentissement vers 195° correspondant au passage de l'éther propanetétracarbonique.

III. 200° à 300° sous 15 mm., 8 grammes d'huile.

IV. Résidu. — Le résidu résinifié est assez important.

La fraction supérieure (200° à 230° sous 15 mm.) est rectifiée. La majeure partie de cette huile distille de 220° à 230° sous 15 mm. Ce produit est identifié avec l'éther propanepentacarbonique [Eb_{15} = 223°] par l'examen chimique et analytique.

Ether propanepentacarbonique :

$$\begin{array}{c} C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ HC\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Saponification. — La saponification de l'éther propanepentacarbonique par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition détermine un départ d'anhydride carbonique et la transformation en acide tricarballylique.

Il se forme un peu de résine au cours de cette hydrolyse.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2157; CO², 0gr,4220; H²O, 0gr,1402; C 0/0, 53,35; H 0/0, 7,21. — Calculé pour $C^{18}H^{28}O^{10}$ (M = 404) : C 0/0, 53,46, H 0/0, 6,93.

Poids moléculaire. — Subst., 1gr,0942; acide acétique, 18gr,345. Δ = 0°,59; M = 393. — Calculé : M = 404.

Hypothèse relative à la formation de l'éther propanepentacarbonique.

Nous admettons que grâce à *l'alcoolyse* qui intervient à un moment donné de la réaction, l'éther acétylacétique dichloré fournit, par condensation avec deux molécules d'éther malonique sodé, l'éther propanepentacarbonique.

La réaction s'établirait donc suivant le schéma :

$$\begin{array}{l}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad |\ Na \\
\qquad\qquad |\ Cl \\
C^2H^5O\ H \\
CH^3\text{-}CO\text{---}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad |\ Cl \\
\qquad\qquad |\ Na \\
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\quad CH\text{-}COOC^2H^5 \\
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
+ CH^3COOC^2H^5
\end{array}$$

Considérations théoriques sur la formation des éthers éthanetricarbonique et propanetétracarbonique.

L'éther acétique, ainsi que les autres produits qui prennent naissance au cours de cette condensation, ne peuvent se former que grâce à une alcoolyse.

Cette alcoolyse peut s'effectuer ou bien après, ou bien avant la condensation.

Dans la première hypothèse, il faudrait admettre qu'une molécule d'éther malonique sodé se condense normalement avec une molécule d'éther acétylacétique α-chloré en fournissant l'éther acétyléthanetricarbonique; l'alcoolyse atteindrait ensuite le produit normal en le dédoublant en éther acétique et en éther éthanetricarbonique.

$$\begin{array}{l}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad |\ Na \\
\qquad\qquad |\ Cl \\
CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\quad CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5
\end{array}$$

$$\begin{array}{l}
C^2H^5COO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
CH^3CO\text{---}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\quad C^2H^5O\ H
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\quad CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\
+ CH^3COOC^2H^5
\end{array}$$

Alcoolyse de l'éther chloracétylacétique.

Il est plus vraisemblable d'admettre que l'alcoolyse s'effectue avant la condensation et comme nous avons réussi à isoler une petite quantité d'éther chloracétique, il est indiscutable qu'au moins une partie de l'éther chloracétylacétique a été alcoolysée directement en donnant de l'éther acétique et de l'éther chloracétique.

L'éther chloracétique formé réagit ensuite normalement avec l'éther malonique sodé, et la réaction s'établit, fort probablement suivant le schéma :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\,\vdots\text{—}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ C^2H^5O\,\vdots\,H \quad \quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ Cl \end{array} + CH^3\text{-}COOC^2H^5$$

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{array}{c} Cl \\ Na \end{array}} \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Nous rappellerons ici le travail de Mewes (1) qui a étudié l'action des alcoolates alcalins sur l'éther acétylacétique α-chloré.

La réaction de l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur l'éther chloracétylacétique ne se fait qu'à chaud.

Dans cette condensation, l'auteur a obtenu de l'éther acétique, des traces d'éther monochloracétique, de l'éther éthoxyacétique :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ OC^2H^5 \end{array}$$

et un produit huileux distillant de 230° à 240° qu'il n'a pas étudié.

Nous admettons, comme cet auteur, que l'éther éthylacétique α-chloré avant de réagir est dissocié en éthers acétique et monochloracétique.

L'éther chloracétique réagissant avec l'éthylate de sodium fournit l'éther éthoxyacétique.

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{array}{c} Cl \\ Na \end{array}}\,OC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^2COOC^2H^5 \\ | \\ OC^2H^5 \end{array}$$

Alcoolyse de l'éther acétylacétique.

Ayant été amenés à la conclusion que l'éther malonique sodé effectue facilement l'alcoolyse de l'éther acétylacétique α-chloré,

(1) *Ann. Chem.*, 1888, t. 245, p. 66.

nous avons essayé d'établir si le malonate d'éthyle sodé, ainsi que d'autres dérivés sodés, peuvent provoquer de la même manière l'alcoolyse de l'éther acétylacétique et le dédoubler en éther acétique.

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\vdots\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ C^2H^5O\vdots H \end{array} \rightarrow 2CH^3\text{-}COOC^2H^5$$

Ce dédoublement s'effectue facilement par l'éthylate de sodium et cette réaction a été étudiée par différents expérimentateurs.

Wislicenus (1) a fait réagir sans précautions une molécule d'éthylate de sodium sec sur une molécule d'éther acétylacétique. Il distille le mélange au B.-M. et recueille comme première fraction de l'alcool et de l'éther acétique.

Isbert (2) chauffe l'éther acétylacétique avec l'alcool, en présence de traces d'éthylate de sodium, vers 130° en tube scellé. Il obtient exclusivement de l'éther acétique, de l'anhydride carbonique, de l'acétone, du carbonate de sodium et un résidu résinifié.

Les essais qui vont suivre ont été effectués en présence d'un grand excès d'alcool et à la température du B.-M.

a) *Action du malonate d'éthyle sodé sur l'éther acétylacétique.* — On dissout 0,1 mol. de sodium (2gr,3) dans 100 cc. d'alcool absolu. Quand la dissolution est complète, on ajoute 24 gr. (0,1 mol. + 50 0/0 d'excès) d'éther malonique.

Nous avons opéré en présence d'un excès d'éther malonique pour éviter qu'il subsiste des traces d'éthylate de sodium libre. On laisse le mélange en repos pendant 2 heures, puis on ajoute 0,1 mol. (13 gr.) d'éther acétylacétique et on chauffe le mélange au B.-M. pendant 3 heures. On distille l'alcool au B.-M., et les premières fractions qui passent renferment nettement de l'éther acétique, ce qui prouvent que l'alcoolyse s'est produite au moins partiellement.

b) *Action du dérivé sodé de l'éther oxalique sur l'éther acétylacétique.* — En se plaçant dans des conditions expérimentales analogues, le dérivé sodé de l'éther oxalique provoque, de la même manière, l'alcoolyse de l'éther acétylacétique.

c) *Action de l'éther cyanacétique sodé sur l'éther acétylacétique.* — En opérant dans les mêmes conditions avec l'éther cyanacétique sodé, nous n'avons pas pu constater la formation d'éther acétique, ce qui peut expliquer pourquoi la condensation de l'éther cyanacétique sodé avec l'éther acétylacétique α-chloré s'effectue d'une façon normale en milieu alcoolique.

d) *Action de l'éther acétylacétique sodé sur l'éther acétylacétique.* — Les conditions expérimentales de cet essai ont été légèrement modifiées.

On dissout 0,1 mol. de sodium dans 100 cc. d'alcool. Après dissolution complète on plonge le ballon dans lequel on opère dans un mélange réfrigérant glace et eau et lorsque la solution

(1) *Ann. Chem.*, 1877, t. 186, p. 192.
(2) *Ann. Chem.*, 1886, t. 234, p. 165.

alcoolique d'éthylate de sodium est bien refroidie on ajoute, toujours à froid, 0,2 mol. d'éther acétylacétique (100 0/0 d'excès).

On opère à froid de manière que l'éthylate de sodium, avant de former le dérivé sodé, ne puisse déjà provoquer une alcoolyse de l'éther acétylacétique. Au bout de 60 minutes, on chauffe le mélange au B.-M. pendant 2 heures et on constate nettement la présence d'éther acétique; donc l'éther acétylacétique sodé provoque, dans les conditions expérimentales indiquées, l'alcoolyse de l'éther acétylacétique.

Facteur déterminant l'alcoolyse.

On peut se demander si dans ces réactions tout le sodium se trouve réellement combiné à l'état de dérivé sodé, ou si, en présence d'un grand excès d'alcool et à la température du B.-M., le dérivé sodé ne donne pas lieu à l'équilibre suivant :

$$\text{Radical-Na} + C^2H^5OH \rightleftarrows \text{Radical-H} + C^2H^5ONa$$

Cet équilibre maintiendrait donc en solution des traces d'éthylate de sodium qui déterminerait l'alcoolyse normale.

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié en changeant les conditions expérimentales, la condensation de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé.

Dans cette réaction l'éther chloracétylacétique serait, d'après notre hypothèse, dédoublé en éther acétique et chloracétique par l'éthylate de sodium qui prendrait naissance, grâce à l'équilibre suivant :

$$\begin{matrix} H^5C^2OOC \\ H^5C^2OOC \end{matrix}\!\!>\!CHNa + C^2H^5OH \rightleftarrows \begin{matrix} C^2H^5OOC \\ C^2H^5OOC \end{matrix}\!\!>\!CH^2 + C^2H^5ONa$$

Cet équilibre peut dépendre de la température et de la proportion d'éther malonique que renferme le mélange; on doit admettre en effet, que, si l'on augmente la proportion d'éther malonique, l'équilibre devrait se déplacer dans le sens de la flèche inférieure, c'est-à-dire que la quantité d'éthylate libre devrait diminuer ou disparaître complètement.

Les essais qui vont suivre ont été effectués dans le but de voir si, en opérant à froid ou en présence d'un grand excès d'éther malonique, on pouvait empêcher l'alcoolyse et obtenir le produit de condensation normale.

Essai I. — Condensation à chaud en présence d'un excès d'éther malonique. — On verse, dans les conditions expérimentales ordinaires, 1,5 mol. (240 gr. 200 0/0 d'excès) de malonate d'éthyle dans une solution alcoolique (500 cc.) d'éthylate de sodium (0,5 mol.. Après 2 heures, on ajoute par petites portions (85 gr., 0,5 mol.) d'éther acétylacétique α-chloré et on chauffe le mélange pendant 2 à 3 heures au B.-M. jusqu'à neutralité. On constate nettement l'odeur de l'éther acétique.

Après un traitement convenable, l'huile brute obtenue (263 gr.) est soumise à une distillation sous 15 mm.

On obtient les fractions suivantes :

I.	45-145° 15mm	182 gr
II.	145-165° 15mm	70
III.	165-200° 15mm	9

La première fraction est constituée essentiellement par l'éther malonique que l'on récupère.

La deuxième fraction est constituée par l'éther éthane tricarbonique qui, par saponification avec l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition, est transformé intégralement en acide succinique.

La fraction supérieure donne à la rectification un palier vers 195°, correspondant au passage de l'éther propanetétracarbonique.

Cette condensation donne donc les mêmes produits que la condensation effectuée avec la quantité théorique d'éther malonique.

Essai II. — Influence du facteur température. — On condense à froid 0,5 mol. d'éther acétylacétique α-chloré avec 0,5 mol. de malonate d'éthyle sodé (80 gr. d'éther malonique(en présence d'un excès de 50 0/0 d'éther malonique (40 gr.). En maintenant le mélange à la température du laboratoire, la neutralité n'est obtenue qu'au bout de trois semaines.

On obtient comme produit résultant de la condensation 49gr,5 d'éther éthane tricarbonique et 7 gr. d'éther propanetétracarbonique, alors que la condensation à chaud, sans excès d'éther malonique, nous a fourni un résultat analogue (49 gr. éther éthanetricarbonique, environ 7gr,5 d'éther propanetétracarbonique, v. p. 17).

La variation de la température et de la quantité d'éther malonique employé n'exerce donc aucune action sensible sur la condensation de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé.

Par suite, l'abaissement de la température et l'excès d'éther malonique, facteurs qui doivent avoir une influence sur l'équilibre

$$\begin{matrix} C^2H^5OOC \\ C^2H^5OOC \end{matrix}\!\!>\!CHNa + C^2H^5OH \rightleftarrows \begin{matrix} C^2H^5OOC \\ C^2H^5OOC \end{matrix}\!\!>\!CH^2 + C^2H^5ONa$$

n'empêcheraient pas la formation d'une trace d'éthylate de sodium suffisante pour déterminer l'alcoolyse.

Considérations théoriques sur la formation de l'éther propanetétracarbonique.

La réaction de l'éther acétylacétique chloré sur l'éther malonique sodé donne naissance à l'éther éthanetricarbonique et à l'éther propanetétracarbonique, qui se forment eux-mêmes dans la condensation de l'éther chloracétique avec l'éther malonique sodé.

Ce fait s'explique facilement en admettant, comme nous l'avons dit p. 895, que l'alcoolyse dédouble l'éther chloracétylacétique en éther acétique et éther chloracétique qui réagit ainsi normalement sur l'éther malonique sodé.

Pour expliquer la formation de l'éther propanetétracarbonique, nous adoptons les conclusions de Bischoff (1) qui a étudié à fond la condensation de l'éther malonique sodé avec l'éther acétique chloré.

Alors que la réaction des alcoylhalogènes avec l'éther malonique sodé ne donne lieu qu'à la formation du produit monosubstitué, conformément au schéma suivant :

$$\begin{matrix} C^2H^5OOC \\ C^2H^5OOC \end{matrix}\Big\rangle CHNa + RX \longrightarrow NaX + \begin{matrix} C^2H^5OOC \\ C^2H^5OOC \end{matrix}\Big\rangle CHR$$

Bischoff a constaté, au contraire, que si l'on essaie de fixer sur l'éther malonique des groupements négatifs, p. ex. :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-} \qquad C^2H^5OOC\text{-}CH^2\text{-}$$

on obtient à côté du produit de condensation normale un produit de disubstitution.

Le mécanisme dans le cas de l'éther chloracétique est le suivant : une molécule d'éther chloracétique se condense d'abord normalement avec l'éther malonique sodé en donnant l'éther éthanetricarbonique :

$$\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ CH\boxed{Na\ \ Cl}\text{-}CH^2COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + NaCl \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$$

On obtient ainsi un mélange d'éther chloracétique, d'éther éthanetricarbonique et d'éther malonique sodé.

L'hydrogène substituable de l'éther éthanetricarbonique est plus acide que l'hydrogène de l'éther malonique, en raison de la présence du groupe négatif.

Le sodium du malonate d'éthyle sodé a donc une tendance à se substituer à l'hydrogène de l'éther éthanetricarbonique et on peut admettre dans ces conditions la réaction d'équilibre suivante :

$$\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ CH\underline{Na} \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ \underline{H}\text{--}C\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ Na\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$$

(1) *D. ch. G.* 1896, t. **29**, p. 966.

L'éther éthanetricarbonique sodé ainsi obtenu se condense normalement avec une molécule d'éther chloracétique en donnant naissance à l'éther propanetétracarbonique.

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{array}{c}Cl\\Na\end{array}} \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

b) *Condensation de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé en milieu toluénique.*

Nous avons pensé qu'en opérant en milieu toluénique et en l'absence complète d'alcool, nous supprimerions toute possibilité d'alcoolyse, et qu'il deviendrait ainsi possible d'obtenir le produit de condensation normal. En effet, l'expérience a entièrement justifié nos idées.

Mode de préparation de l'éther malonique sodé en milieu toluénique. – On pèse exactement 2g,3 de sodium et on le pulvérise aussi finement que possible dans 100 cc. de toluène. A l'aide d'un dispositif approprié on fait couler, goutte à goutte, 16 gr. d'éther malonique dans le toluène en agitant le ballon de temps en temps. Au début la réaction est assez violente, et il se produit un dégagement abondant d'hydrogène. Au bout de 12 heures, on ne constate plus de dégagement de bulles gazeuses.

Le volume de gaz qui s'est dégagé au cours de la réaction correspond exactement au volume théorique.

En agitant énergiquement la masse gélatineuse de malonate d'éthyle sodé avec un grand excès d'alcool, de façon que les dernières traces de sodium non attaqué qui s'y trouveraient encore, englobées par une couche d'éther malonique sodé solide, puissent réagir avec l'alcool, nous n'avons plus constaté de dégagement d'hydrogène : donc tout le sodium s'est substitué à l'hydrogène de l'éther malonique.

La formation de l'éther malonique sodé se fait ainsi d'une façon intégrale en milieu toluénique, sans l'intervention d'éthylate de sodium.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant parfaitement sec, on introduit 0,5 mol. de sodium pulvérisé en suspension dans 400 cc. de toluène préalablement séché sur du sodium. On ajoute alors par petites portions 0,5 mol, (80 gr.) d'éther malonique. Le malonate d'éthyle sodé formé constitue une masse gélatineuse. Au bout de 12 heures, le dégagement d'hydrogène ayant complètement cessé, on verse par le réfrigérant et par portions 0,5 mol. d'éther acétylacétique α-chloré (83 gr.).

Comme la réaction se poursuit très lentement à la température

du laboratoire, on chauffe le mélange au B.-M. pendant environ 4-6 heures jusqu'à ce qu'il soit devenu neutre.

Au cours de cette réaction, l'éther malonique sodé disparaît rapidement, et il ne se forme pas de précipitation de chlorure de sodium si on évite l'accès d'humidité. La solution devenue complètement limpide est légèrement fluorescente et colorée en brun. Le chlorure de sodium reste dissous dans le toluène à l'état d'organosol.

Remarque : Paal (1) a obtenu une solution colloïdale analogue en milieu benzénique en faisant réagir le malonate d'éthyle sodé sur l'éther monochloracétique.

La réaction complètement terminée, on lave le contenu du ballon dans un décanteur avec une solution diluée d'acide sulfurique. Le contact de l'eau provoque une précipitation du chlorure de sodium, qui se dissout peu à peu dans l'eau en excès. On fait suivre plusieurs lavages à l'eau de façon à enlever tout le chlorure de sodium. On décante la solution toluénique et on la sèche sur du chlorure de calcium granulé.

Après évaporation du toluène, on obtient 120 gr. (R[t] 82 0/0) d'huile résiduelle brun-noir que l'on soumet à une distillation fractionnée sous 15 mm.

Il passe tout d'abord à la distillation des traces de toluène, puis la température monte vers 70°. Jusqu'à 120° sous 15 mm., on recueille environ 49^{gr},5 d'huile.

La température s'élève ensuite rapidement et on observe simultanément une assez forte décomposition. La pression passe de 15 à 75 mm.

A partir de 160°, le vide s'améliore et on recueille une fraction importante passant de 160 à 200° sous 15 à 30 mm.

Voici le tableau des différentes fractions obtenues :

		gr
I.	< 120° 15-20^{mm}	49,5
II.	120-160° 20-75-30^{mm}	4,3
III.	160-200° 30-15^{mm}	48,0
IV.	Résidu résinifié	10,0

La première fraction est constituée par un mélange d'éther malonique et d'éther chloracétylacétique.

Nous avons négligé l'étude de la deuxième fraction.

Rectification de la portion supérieure.

La fraction distillant entre 160 et 200° sous 30 à 15 mm. a été soumise à une rectification sous 15 mm.

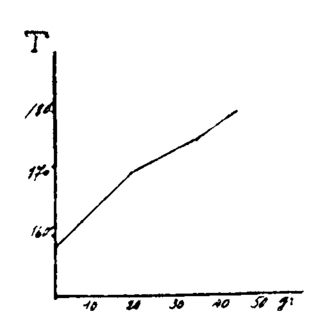
Malgré la colonne Vigreux de 4 rangées de chicanes employée, la courbe de distillation ne présente aucun palier.

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1436. *D. ch. G.*, 1906, t. 38, p. 3223.

Nous avons recueili les fractions suivantes :

I.	158-170° 15mm	18 gr
II.	170-175° 15mm	15
III.	175-185° 5mm	11

Il reste un faible résidu dans le ballon de distillation.



Courbe de distillation.

La fraction de 175 à 180° sous 15 mm. laisse déposer au bout de quelques jours de l'éther éthanetétracarbonique (3 gr.) que l'on essore.

Les différentes fractions se présentent sous forme d'une huile légèrement verdâtre, incristallisable, faiblement visqueuse et soluble dans les dissolvants organiques ordinaires.

L'examen analytique et chimique, la réfraction moléculaire, ainsi que les réactions de transformation auxquelles nous avons soumis cette huile fixent sa constitution : c'est l'éther éthylidène-hydroxy-éthanetétracarbonique.

```
        OH
        |
  CH3-C=C-COOC2H5
          |
C2H5OOC-CH-COOC2H5
```

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,1371 ; CO^2, 0gr,2750 ; H^2O, 0gr,0852 ; C 0/0, 54,70 ; H 0/0, 6,90. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^7$ (M = 288) : C 0/0, 54,16 ; H 0/0, 6,94.

Poids moléculaire. — Subst., 1gr,1298 ; acide acétique, 19gr,7924. $\Delta = 0,8$; M = 278. — Calculé : M = 288.

Saponification. — Les différentes fractions obtenues à la rectification sont saponifiées par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition. Cette hydrolyse acide détermine un dégagement d'anhydride carbonique et donne lieu à une faible résinification. La solution est filtrée sur un filtre humide qui retient la petite quantité de résine formée. En évaporant ensuite l'acide chlorhydrique au B.-M. dans le vide, on obtient une huile résiduelle brun jaunâtre que nous avons pu identifier, par sa semicarbazone, avec l'acide lévulique.

Cette semicarbazone :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH^2}{\|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

se forme facilement et avec un bon rendement par simple agitation de l'acide obtenu avec une solution d'acétate de semicarbazide.

Action du perchlorure de fer. — En solution alcoolique, les différentes fractions de l'huile sont colorées en bleu foncé par une goutte d'une solution de perchlorure de fer. Cette coloration indique la présence d'un groupe OH énolique.

Absence de dérivés cétoniques. — Nous avons fait réagir sur l'huile la phénylhydrazine, le chlorhydrate et l'acétate de semicarbazide, l'hydrazine et l'hydroxylamine. Dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir de dérivés cétoniques.

Essais de caractérisation du groupe OH énolique. — L'absence complète de dérivés cétoniques vient confirmer l'hypothèse que l'huile répond à la forme énolique de l'éther acétyléthanetricarbonique.

Nous avons essayé de caractériser le groupement OH par les réactifs ordinaires.

L'isocyanate de phényle à température ordinaire, pas plus d'ailleurs que le chlorure d'acétyle, seul ou en présence de carbonate de potassium, ne réagissent sur cet éther.

Le chlorure de benzoyle en excès et en présence d'une solution aqueuse de soude caustique ne donne pas davantage lieu à la formation d'un dérivé benzoylé cristallisé.

Action de l'anhydride acétique. — Essai 1. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et surmonté d'un tube à chlorure de calcium nous avons introduit 8 gr. (0,08 mol.) d'anhydride acétique et 5gr,8 d'huile (0,02 mol.); on chauffe le mélange pendant une heure à l'ébullition et l'anhydride acétique est évaporé ensuite dans le vide. L'huile résiduelle est fractionnée, elle passe presque entièrement entre 160 et 180° sous 15 mm.

En refroidissant cette fraction par un mélange réfrigérant glace et sel, elle laisse cristalliser un peu d'éther solide que nous avons identifié avec l'éther cétonique. L'anhydride acétique a transformé partiellement la forme énolique en éther cétonique.

Essai 2. — Dans un deuxième essai, nous avons opéré en présence d'acétate de soude qui facilite en général l'acétylation.

On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures un mélange contenant 18 gr. d'huile (0,06 mol.), 24 gr. d'anhydride acétique (24 mol. 400 0/0 d'excès) et 18 gr. d'acétate de soude fraîchement fondu. La liqueur se colore rapidement en noir.

On laisse refroidir et on introduit le tout dans un excès d'eau. Il se précipite une huile noire visqueuse, partiellement résinifiée, qui, au bout d'un quart d'heure, laisse déposer un peu de produit cristallisé.

On essore les cristaux et on récupère à peu près 0gr,6 d'un produit solide, noir, pâteux. Ce composé est dissous dans l'éther

de pétrole bouillant qui, par refroidissement, laisse cristalliser un produit légèrement coloré en jaune par des impuretés (R¹ 0gr,3).

Il est probable que ce composé correspond au produit d'acétylation normal :

$$\begin{array}{c} OCOCH^3 \\ | \\ CH^3\text{-}C{=}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2976; CO^2, 0gr,6132; H^2O, 0gr,1728; C 0/0, 56,19; H 0/0, 6,41. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^8$ (M = 330) : C 0/0, 54,54; H 0/0, 6,66.

Nous avons abandonné l'étude de ce composé en raison du rendement excessivement faible (1,5 0/0) avec lequel il se forme.

Action du brome. — Tous les composés à fonction nettement énolique décolorent instantantanément le brome. On peut admettre qu'il se forme un produit d'addition dibromé :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ {>}C{=}C{-} \\ + \\ Br\ \ Br \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ {>}C{-}C{-} \\ |\quad | \\ Br\ \ Br \end{array}$$

qui est très instable et met en liberté de l'acide bromhydrique en donnant naissance à la monobromocétone correspondante :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ {>}C{-}C{-} \\ |\quad | \\ Br\ \ Br \end{array} \rightarrow HBr + \begin{array}{c} O \\ \| \\ {>}C{-}C{-} \\ | \\ Br \end{array}$$

Kurt H. Meyer s'est basé sur ces propriétés pour établir un mode de titrage des composés énoliques.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode au titrage de l'éther hydroxyéthylidène-éthanetricarbonique. On dissout cet éther dans l'alcool et on ajoute comme indicateur un peu de perchlorure de fer. On titre très rapidement avec une solution alcoolique de brome jusqu'à disparition complète de la couleur bleu foncé.

Les déterminations que nous avons effectuées nous ont donné des résultats variables avec la quantité de perchlorure de fer employée.

Dans tous les cas, nous avons trouvé un pourcentage faible en produit énolique, ce qui nous a fait admettre qu'il a dû se produire une transformation de la forme énolique en forme cétonique

Nous avons évaporé l'alcool, et l'huile résiduelle a été soumise à une distillation dans le vide. La fraction 160 à 170° sous 15 mm. cristallise complètement par refroidissement. Les cristaux obtenus ont éte identifiés avec l'éther cétonique.

La forme énolique a donc été transformée partiellement en forme cétonique : le titrage au brome ne s'applique donc pas dans le cas

de l'éther hydroxyéthylidène-éthanetricarbonique. Kurt H. Meyer cite lui-même plusieurs cas où ce dosage donne des résultats incertains.

Pour que cette méthode chimique donne des indications exactes sur la teneur en énol, il faut que, pendant la durée du titrage, l'alcool servant comme dissolvant, ne change pas l'équilibre céto-énolique; de plus, il faut que le brome ou l'acide bromhydrique naissant ne provoque pas d'isomérisation et, enfin, il faut que l'addition du brome sur la double liaison éthylénique de l'énol soit instantanée et quantitative.

Remarque ; H. Gault et R. Weick ont réussi à fixer une molécule de brome sur la double liaison de l'éther phénylpyruvique énolique

$$C^6H^5\text{-}CH{=}\underset{\substack{|\\ OH}}{C}\text{-}COOC^2H^5$$

en opérant à — 15°. en solution sulfocarbonique, et ils ont obtenu le produit dibromé :

$$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}\overset{\substack{CH\\ |}}{C}Br\text{-}COOC^2H^5$$

Nous avons essayé cette réaction sur l'éther énolique. Les premières gouttes de brome sont décolorées instantanément puis la coloration persiste et l'on observe un dégagement de traces d'acide bromhydrique. Donc. l'addition du brome ne s'effectue pas dans ces conditions expérimentales.

Réfraction moléculaire. — Toutes ces réactions laissent subsister encore des doutes sur la forme qu'il faut attribuer à cet éther acétyléthanetricarbonique.

L'étude réfractométrique, par contre, nous a permis définitivement de le considérer comme répondant à la constitution énolique de l'éther acétyléthanetricarbonique.

N° 89. — Recherches stéréochimiques dans la série du styrolène : les ω-éthoxystyrolènes; par MM. Charles DUFRAISSE et René CHAUX.

(30.3.1926.)

Nos connaissances sur la stéréochimie éthylénique des corps *liquides à la température ordinaire* sont fort rudimentaires et il ne pourrait guère en être autrement car c'est la matière même de cette étude qui manque : on ne connaît, en effet, par suite des difficultés considérables de leur séparation. qu'un nombre infime de couples d'isomères éthyléniques liquides.

Une telle lacune est des plus regrettables : les composés de cette catégorie, en raison même de leur état liquide, permettent l'étude de divers problèmes importants, tel, par exemple, celui des transformations isomériques (trausmutations), en dehors de toute action perturbatrice des solvants ou de l'élévation de la température.

La préparation d'une grande variété de ces composés fournirait peut-être un moyen de résoudre cette énigme qu'est le phénomène de la transmutation des stéréoisomères ; elle permettrait sûrement, dans tous les cas, d'acquérir de précieux renseignements sur les problèmes d'énergétique chimique qui s'y rattachent.

Nous nous sommes proposés d'appliquer à la préparation d'un nouveau type de stéréoisomères, les ω-alcoxystyrolènes, les procédés qui avaient permis à l'un de nous de réaliser l'obtention à l'état pur des ω-bromostyrolènes stéréoisomériques (1). Notre choix s'est porté tout d'abord sur l'ω-éthoxystyrolène C^6H^5-CH=CHOC^2H^5.

Ce corps a fait l'objet, de la part de savants très habiles (2), de travaux tellement minutieux qu'il nous eût paru vain de prétendre trouver quelque chose de nouveau dans un sujet aussi bien fouillé, si nous n'avions pas recueilli par ailleurs d'encourageantes indications.

I

Voici nos principaux résultats :

1° Les techniques mises en œuvre par nos devanciers ne fournissent que des mélanges non séparables en constituants purs ; nous avons dû les abandonner et rechercher de nouvelles voies d'accès plus favorables ;

2° Nous avons réussi à obtenir à l'état pur l'un des ω-éthoxystyrolènes stéréoisomériques. Nous avons désigné ce corps par la lettre A.

Deux procédés peuvent conduire à ce résultat : *a)* enlèvement d'une molécule d'alcool à l'acétal de l'aldéhyde phénylacétique C^6H^5-CH^2-CH(OC^2H^5)^2 ; *b)* scission par hydrolyse de l'α-éthoxybenzalacétophénone C^6H^5-CH=C(OC^2H^5)-CO-C^6H^5.

Le corps A n'est obtenu d'emblée pur par aucun de ces deux procédés : son extraction des produits de la réaction est même très laborieuse. Il faut, par exemple dans le premier procédé, éliminer tout d'abord par rectification la majeure partie de l'acétal inattaqué, lequel a un point d'ébullition voisin de celui du produit cherché : les précautions indispensables pour la réussite de cette opération délicate seront indiquées plus loin. Quand on a ainsi concentré suffisamment le corps A pour qu'il cristallise abondamment par un refroidissement intense, on procède à une purification par cristallisation dans l'alcool, à la température de — 80° (mélange neige carbonique acétone).

Une difficulté supplémentaire réside dans la rapide autoxydation du corps A : on y remédie par l'emploi des antioxygènes (3) ;

3° Nous avons démontré que le second isomère stéréochimique, le corps B, constitue la majeure partie du produit de fixation de l'alcool sur le phénylacétylène.

(1) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* (9), 1922, **t. 17**, p. 164-175.

(2) Erlenmeyer, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 1868. — J. V. Nef, *Lieb. Ann.*, 1899 t. **308**, p. 270. — Iotsitch, *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, **t. 24**, p. 560. — Ch. Moureu, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 527. — K. v. Auwers, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3520.

(3) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 258.

Ce résultat a été la conséquence d'une étude approfondie de la réaction :

$$C^6H^5\text{-}C \equiv CH + C^2H^5OH = C^6H^5\text{-}CH{=}CHOC^2H^5$$

réaction qui a été mise au point sous diverses formes par plusieurs des savants précipités.

Les corps qui peuvent prendre naissance par simple addition d'alcool à l'hydrocarbure acétylénique sont les suivants :

I. $C^6H^5\text{-}CH{=}CH(OC^2H^5)$ ω-éthoxystyrolène, 1er isomère Corps A
II. $C^6H^5\text{-}CH{=}CH(OC^2H^5)$ ω-éthoxystyrolène, 2e isomère Corps B
III. $C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5){=}CH^2$ α-éthoxystyrolène
IV. $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2$ acétal de l'aldéhyde phénylacétique
V. $C^6H^5\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}CH^3$ acétal de l'acétophénone
VI. $C^6H^5\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CH^2(OC^2H^5)$ éther-oxyde éthylique du phénylglycol.

Il peut donc se produire au moins six composés différents par la seule addition d'alcool si l'on opère en l'absence d'eau (technique Ch. Moureu) ; si l'on introduit de l'eau dans le milieu (technique Nef, reprise par v. Auwers) le nombre des produits est beaucoup plus élevé. Il est possible que tous ces corps se forment en plus ou moins grande proportion, auquel cas, leurs points d'ébullition étant très voisins, comme nous l'avons reconnu, la rectification doit être impuissante à séparer l'un d'eux à l'état de pureté. C'est ce que nous avons constaté expérimentalement : une série particulièrement soignée de rectifications exécutées suivant une technique spéciale a conduit à un liquide se comportant comme un corps pur. Ainsi, par exemple, un échantillon de ce liquide a été rectifié lentement dans le vide avec une longue colonne de Vigreux et séparé en trois fractions égales : non seulement le tout a passé au même point, mais les trois portions avaient les mêmes densités et les mêmes indices de réfraction, et les quelques gouttes restées comme résidu dans le ballon à distiller avaient même un indice identique à celui du reste du liquide. On verra plus loin que l'indice de réfraction est, dans le cas présent, un procédé très sensible de détection des différences de composition. Ayant de sérieuses raisons de penser à un mélange azéotropique nous avons alors modifié la pression de distillation sans réussir davantage à faire apparaître une hétérogénéité. Bref, le liquide se comportait comme une espèce chimique pure.

Malgré les apparences ce produit est un mélange. Voici nos raisons : *a)* Il a été possible d'éliminer un peu d'alcool, soit par chauffage, soit chimiquement, or le groupe éthoxylé lié à l'un des carbones d'une liaison éthylénique est particulièrement solide. *b)* Les constantes du produit sont variables suivant la technique de préparation : les chiffres des auteurs s'écartent notablement les uns des autres et en reproduisant leurs techniques nous avons retrouvé des écarts du même ordre. *c)* Enfin et surtout nous ne sommes pas parvenus à faire cristalliser le produit, quelles que soient la température de refroidissement, et la variété des tentatives

d'amorçage : il ne s'est jamais produit autre chose qu'un épaississement progressif du liquide aboutissant à une sorte de verre à la température de l'air liquide. Or les éthoxystyrolènes cristallisent certainement avec facilité quand ils ne sont pas trop impurs, ainsi que nous avons pu en juger par le corps A lui-même.

Quelle est donc la nature de ce mélange ? Pour répondre à cette question nous avons étudié spécialement le produit préparé, suivant les indications de Ch. Moureu (*), avec l'alcool anhydre et l'éthylate de sodium : nous évitions ainsi les complications supplémentaires résultant de l'intervention de l'eau dans les réactions.

Les travaux antérieurs aux nôtres permettent déjà de limiter le nombre des possibilités à envisager. C'est ainsi que l'hydrolyse du produit donne à penser que les composés III et V (α-éthoxystyrolène et acétal de l'acétophénone) ne peuvent pas s'y trouver en notables proportions : ils fournissent en effet par hydrolyse, au lieu d'aldéhyde phénylacétique, de l'acétophénone dont la formation en quantités n'aurait pas échappé à nos devanciers. De même un chiffre suffisamment approché pour le titre en carbone ne peut s'accommoder d'une teneur élevée en l'un des composés IV, V et VI (acétal de l'aldéhyde phénylacétique, acétal de l'acétophénone, étheroxyde éthylique du phénylglycol) : ces composés titrent 74,2 0/0 au lieu de 81,08 0/0, titre de l'éthoxystyrolène.

On voit donc, en procédant par élimination, que l'addition d'alcool au phénylacétylène doit donner naissance surtout aux composés I et II qui sont les ω-éthoxystyrolènes.

Deux points se trouvent ainsi acquis : le produit de la réaction est un mélange, mais ce mélange est surtout formé par les ω-éthoxystyrolènes.

Pour se faire une idée au moins grossière de la proportion des quatre autres corps, considérés comme impuretés, on peut évaluer la limite supérieure de ce qui peut échapper aux investigations. Le chiffre auquel on arrive est petit sans doute, mais il est loin d'être négligeable, vu les incertitudes des procédés mis en œuvre pour la détection des impuretés : hydrolyse et analyse ; les corps IV et VI ne peuvent, en effet, être décelés par hydrolyse puisqu'ils fournissent la même aldéhyde que les ω-éthoxystyrolènes et le corps III n'est pas décelé par l'analyse puisqu'il a la composition centésimale des ω-éthoxystyrolènes. Il est facile de calculer, en n'acceptant que des écarts raisonnables pour chacune de ces deux méthodes, que le chiffre de 15 0/0 pour la proportion globale des quatre corps n'a rien d'invraisemblable.

La recherche de chacune de ces impuretés n'offrait pas d'intérêt immédiat pour l'objectif visé, aussi l'avons-nous laissée de côté pour nous consacrer à d'autres procédés d'investigations plus utiles. D'ailleurs, nos propres essais relatés plus haut s'accordent, eux

(*) M. le Professeur Ch. Moureu a bien voulu d'ailleurs s'intéresser à notre travail et nous faire bénéficier de son expérience ; il a même mis à notre disposition, pour le comparer aux nôtres, un échantillon d'ω éthoxystyrolène qui provenait de ses propres recherches. Nous le prions d'agréer nos sincères remerciments.

aussi, avec une teneur en impuretés de l'ordre de 15 0/0, celle que nous venons d'admettre comme vraisemblable.

Quelles sont, à leur tour, les proportions relatives des deux stéréoisomères dont le mélange constitue la plus grande partie du produit étudié? Les propriétés du corps A nous permettent d'affirmer qu'il ne se trouve pas en proportion prépondérante : le liquide ne cristallise pas par refroidissement intense, *meme si l'on essaye de l'amorcer avec des cristaux de A* (les fragments de cristaux se dissolvent), or le corps A est peu soluble aux basses températures dans les liquides organiques, d'où il se précipite facilement à l'état cristallisé. De plus, fait très important, l'*indice de réfraction du mélange est plus élevé que l'indice de réfraction de A*. C'est donc l'isomère B qui est le plus abondant et qui donne sa caractéristique à l'ensemble.

Nous avons confirmé le fait en nous assurant, par excès de précaution, que l'exaltation d'indice observée ne pouvait pas être due à la faible quantité de l'un des corps étrangers dont nous avons signalé ci-dessus la présence possible. Pour cela il fallait mesurer la réfraction de chacun de ces corps. Tous étaient connus, mais, à part l'α-éthoxystyrolène, leur obtention dans un état de pureté aussi parfaite que possible ne paraissait pas avoir été recherchée spécialement : l'un d'eux même, l'éther-oxyde du phénylglycol, n'avait été signalé que dans un mélange. Nous avons donc préparé avec un très grand soiu ces diverses substances (*), sauf l'α-éthoxystyrolène, pour lequel nous avons adopté les constantes données par v. Auwers. La conclusion de ces essais est des plus nettes : tous les composés, sauf le corps B inconnu, qui peuvent se trouver dans le liquide étudié, ont un indice de réfraction plus bas que celui de ce liquide, l'écart est même considérable, c'est donc le corps B qui donne à ce liquide sa caractéristique et qui s'y trouve en proportion prépondérante.

L'isomère B cherché se trouve donc dans le mélange obtenu par addition d'alcool au phénylacétylène et il constitue même la portion principale du produit de la réaction; mais, vraisemblablement plus fusible et par suite plus soluble que l'isomère A, il éprouve plus de difficultés que ce dernier à cristalliser spontanément dans ses solutions. Il suffirait donc de posséder une fois pour toutes une amorce cristalline de B pour réussir à extraire ce corps à l'état de pureté, comme nous l'avons fait pour A.

Il va sans dire que, munis des renseignements précis résultant de l'étude ci-dessus, nous avons effectué des recherches systématiques en vue d'obtenir une matière plus riche en corps B et susceptible par suite, de cristalliser spontanément. Le corps B ayant un indice de réfraction plus élevé que tous les autres corps dont la formation pouvait être supposée, il suffisait de chercher quelles étaient les

(*) Nous avons constaté que l'acétal de l'acétophénone est dissociable dès l'ébullition, même sous basse pression, en alcool et α-éthoxystyrolène. Nous avons donc préparé, dans ce cas, un mélange d'α-éthoxystyrolène et d'acétal d'acétophenone assez riche en ce dernier corps pour que nous eussions une idée suffisamment exacte de son indice de réfraction, le seul point qui nous intéressât.

modifications de la technique qui tendaient à élever l'indice de réfraction du produit de la réaction. Les essais out porté d'abord sur le procédé de Nef repris par v. Auwers : ce procédé a l'avantage de donner en une seule opération un abondant rendement, mais, après plusieurs essais, nous l'avons écarté, car il donnait toujours un produit sensiblement moins riche en corps B que le procédé Ch. Moureu. C'est donc sur ce dernier procédé qu'ont porté surtout les efforts. On a fait varier successivement la concentration en éthylate de sodium, la proportion de ce réactif, et enfin la durée du chauffage. La concentration et la proportion d'éthylate n'influencent que le rendement, la durée du chauffage influence non seulement le rendement mais aussi la composition du mélange : l'indice de réfraction et, par suite, la teneur en corps B sont d'autant plus élevés que le chauffage a été plus court. Toutefois si l'on réduit à moins de deux heures la durée du chauffage, on ne gagne sensiblement plus rien du côté de l'indice de réfraction et l'on perd tellement du côté du rendement que le procédé devient impraticable.

On voit ainsi que la chaleur paraît détruire partiellement le corps B. vraisemblablement par transformation isomérique : il ne faut donc pas maintenir longtemps une température trop élevée et en particulier éviter la distillation sous pression normale.

Une dernière tentative a été faite pour tâcher d'extraire le corps B : parmi les impuretés s'opposant à la cristallisation spontanée de cette substance se trouve très probablement l'acétal de l'aldéhyde phénylacétique (IV).

En traitant le mélange par le procédé utilisé pour l'élimination de l'alcool (voir ci-dessus) on transformait l'acétal en ω-éthoxystyrolène, ce qui laissait espérer un double bénéfice : suppression d'une des impuretés et augmentation de la quantité d'ω-éthoxystyrolène. L'augmentation de concentration due à cette double cause, pouvait être suffisante pour que se déclanche enfin la cristallisation spontanée de B. En fait, on a bien observé un dégagement d'alcool, puis une cristallisation par refroidissement, mais c'était le corps A qui précipitait, en petites proportions d'ailleurs.

Ce n'est donc pas semble-t-il la réaction de fixation de l'alcool sur le phénylacétylène qui pourra permettre d'obtenir la première amorce de corps B, grâce à laquelle on pourra extraire cette substance des produits préparés suivant les procédés de Ch. Moureu ou de Nef.

Des essais de transmutation de A ont été effectués. Ils n'ont pas permis d'aboutir à une concentration suffisante en B pour permettre la cristallisation de ce dernier.

II

Nous désirons appeler l'attention sur la réaction de scission de l'α-éthoxybenzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}C(OC^2H^5)\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + KOH$$
$$= C^6H^5CH{=}CH(OC^2H^5) + C^6H^5\text{-}CO^2K$$

réaction calquée sur celle décrite par l'un de nous pour l'α-bromobenzalacétophénone (4). Dans le cas de cette dernière substance la réaction de scission avait lieu, à parts égales, suivant deux directives :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \begin{cases} \nearrow C^6H^5\text{-}CH{=}CHBr + C^6H^5\text{-}CO^2K \\ \searrow C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH + KBr + C^6H^5\text{-}CO^2K \end{cases}$$

Le phénylacétylène se séparait facilement par rectification et l'on obtenait l'un des ω-bromostyrolènes stéréoisomériques d'*emblée à l'état pur*, sans avoir à effectuer de purification par cristallisation.

Dans le cas de l'α-éthoxybenzalacétophénoue nous avons également obtenu un mélange, mais ce mélange ne contenait pas de phénylacétylène : il était constitué par le corps A décrit plus haut et vraisemblablement, d'après la valeur élevée de l'indice de réfraction par l'isomère B. L'isomère A ne paraît pas provenir de la transmutation de B.

Les deux sortes de réactions de scissions, qui présentent pourtant de grandes analogies entre elles se distinguent par un point essentiel : alors que la deuxième ne donne naissance qu'à un seul isomère, la première donne naissance aux deux.

La signification stéréochimique de ce fait n'apparaît pas pour le moment. Il est à remarquer que l'on obtient un mélange dans les deux cas : les deux stéréoisomères dans le premier, l'un des deux stéréoisomères et du phénylacétylène dans le second. Le phénylacétylène proviendrait-il de la destruction totale du second isomère par le réactif utilisé? Il faudrait alors que cet isomère passe par un état particulièrement fragile au cours des transformations qui se produisent dans la réaction de scission, car, une fois libéré, il ne se transforme pas en phénylacétylène dans les conditions de la réaction. Nous nous bornons pour le moment à souligner ce point qui mérite de retenir l'attention.

Enfin, signalons que la réaction de scission de l'α-éthoxybenzalacétophénone apporte une nouvelle confirmation de l'exactitude de la constitution admise pour ce corps. Cette preuve, d'un ordre entièrement différent, s'ajoute à celles qui ont été exposées dans un précédent mémoire (5).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Etude de la préparation de l'ω-éthoxystyrolène par la méthode de Ch. Moureu.*

Nous avons d'abord reproduit la technique de Ch. Moureu, en diminuant seulement la durée du chauffage (6 heures au lieu de 24) afin de réduire les chances d'oxydation et d'isomérisation par la chaleur du produit formé; puis nous avons étudié l'influence des

(4) Ch. DUFRAISSE, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. 17, p. 161.
(5) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 463.

divers facteurs de la réaction sur les constantes du corps préparé. Dans tous les cas le produit obtenu a été soumis à une purification très poussée.

Technique de Ch. Moureu.

Les proportions indiquées par l'auteur ont été quadruplées : 40 gr. de sodium sont dissous dans 240 gr. d'alcool absolu; l'attaque du sodium demande un chauffage à reflux de 2 à 3 heures. Une partie de l'alcoolate demeure d'ailleurs non dissoute; on broie les fragments d'alcoolate pour s'assurer qu'ils n'englobent pas un noyau de sodium inattaqué.

A l'alcoolate ainsi préparé on ajoute 40 gr. de phénylacétylène. Le mélange est chauffé à reflux pendant 6 heures. Au bout de ce temps on verse le liquide chaud sur de la glace pilée et on lave le ballon à l'eau glacée pour désagréger l'alcoolate solide collé aux parois. Le liquide aqueux est épuisé à l'éther. Par distillation sous pression réduite, on recueille le phénylacétylène inattaqué et 28 gr. d'un liquide incolore passant à 106-109° sous 16 mm.; il ne reste aucun résidu dans le ballon à distiller.

Le produit brut a été ensuite soumis à une série de rectifications. Tandis que Ch. Moureu a cherché à obtenir simplement un produit bouillant en un faible intervalle de température, pouvant par suite être considéré comme pur, nous nous sommes attachés à séparer systématiquement les constituants du produit brut en nous inspirant de la méthode des maxima et minima décrite par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. Robin (6).

Chaque portion est enfermée en tube scellé dans le vide, pendant l'intervalle entre deux rectifications.

Après plusieurs rectifications, le produit principal se comportait comme un corps pur, ainsi que le montre le tableau suivant :

Rectification de la portion principale.

I	II	III	Résidu
15 mm. 108°-109° $n_D^{20} = 1,5544$ (calculé (*)) $D_4^{20} = 0,967$ (calculé)	15 mm. 108°-109° $n_D^{20} = 1,5544$ (calculé) $D_4^{20} = 0,967$ (calculé)	15 mm. 109°-109°,5 $n_D^{20} = 1,5543$ (calculé) $D_4^{20} = 0,967$ (calculé)	$n_D^{20} = 1,5543$ (calculé)

(6) *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 523.

(*) Dans tout le cours de ce travail nous ramenons à 20°, par le calcul, les valeurs des indices de réfraction et des densités trouvées expérimentalement, afin de pouvoir les comparer commodément. Pour cela nous avons déterminé sur un échantillon d'ω-éthoxystyrolène les valeurs de l'indice et de la densité à 2 températures, l'une légèrement supé-

On voit que dans la rectification précédente les trois portions sont identiques. Nous n'avons pas réussi en opérant sous une pression différente à séparer le produit en constituants différents. La purification de l'ω-éthoxystytolène par distillation ne peut donc être poussée plus loin.

Les constantes données par Ch. Moureu sont les suivantes: P. $Eb_{760} = 223\text{-}226°$ (corr.) $n_D^{20} = 1,5496$ $D_4^{20} = 0,979$. La différence avec nos chiffres est notable. Quelle est la cause de cet écart? Ne tiendrait-il pas au mode de rectification — sous pression réduite dans notre cas — sous pression normale et par suite à température beaucoup plus élevée dans le second cas?

Afin de préciser l'influence de la température de distillation, nous avons soumis une partie du produit purifié à une distillation sous pression normale. Tout d'abord il a distillé un peu d'alcool, puis la presque totalité du produit a passé vers 220-222° (non corrigé) point d'ébullition en bon accord avec celui que donne Ch. Moureu. Mais l'indice de réfraction s'est trouvé abaissé : $n_D^{20} = 1,5523$.

L'action prolongée d'une haute température peut donc expliquer l'écart signalé plus haut; le produit subit en effet, d'une part une légère destruction prouvée par le départ d'alcool observé, d'autre part une isomérisation et une autoxydation comme nous le montrerons plus loin.

Le produit rectifié sous pression réduite a été soumis à un refroidissement intense (mélange neige-carbonique-acétone, puis air liquide) : il se transforme en une masse visqueuse incristallisable qui dénote un mélange. L'action de l'alcoolate de sodium sur le phénylacétylène est en effet complexe. Les produits susceptibles de prendre naissance possèdent des points d'ébullition très voisins comme on le verra plus loin, et l'on conçoit qu'il soit difficile, sinon impossible de séparer par rectifications les constituants d'un mélange contenant ces composés.

L'influence de divers facteurs sur la nature du produit de la réaction a été étudiée :

1° *Durée du chauffage.* — Nous avons tout d'abord reproduit la technique de Ch. Moureu avec chauffage durant 24 heures ; l'indice de réfraction du produit obtenu se trouvait légèrement inférieur ($n_D^{20} = 1,5538$) à celui du produit précédent. La durée du chauffage a été ensuite abaissée au-dessous de 6 heures : l'indice de réfraction n'augmente pas, mais les rendements diminuent rapidement avec la réduction du chauffage.

2° *Concentration des réactifs.* — La diminution de concentration du réactif alcalin est sans influence sur les constantes du produit de la réaction, par contre, elle diminue le rendement.

Devant l'insuccès du procédé de Ch. Moureu pour l'obtention d'un

rieure, l'autre légèrement inférieure à 20°; nous avons ensuite calculé la variation moyenne par degré de ces constantes. Les nombres trouvés, 0,0005 pour l'indice de réfraction et 0,0007 pour la densité, représentent les variations réelles au voisinage de 20° avec une approximation suffisante pour la précision de nos mesures.

ω-éthoxystyrolène pur, il était important de répéter la technique de Nef, reprise par K. v. Auwers afin de vérifier le degré de pureté du produit obtenu par ce dernier. Les constantes données par cet auteur: $n_D^{20} = 1,5508$, $D_4^{20} = 0,973$, diffèrent en effet de celles que nous avons indiquées précédemment. Nos essais nous ont permis d'obtenir un produit identique à celui de K. v. Auwers $n_D^{20} = 1,5504$. Nous avons constaté que ce liquide était incristallisable, donc constitué par un mélange.

Les divers échantillons d'ω-éthoxystyrolène obtenus dans tous nos essais sont donc des mélanges nettement différents les uns des autres comme le montre le tableau suivant :

Mode d'obtention	Points d'ébullition	Indices de réfract. (calculés)	Densités (calculées)
Procédé Ch. Moureu. Constantes de l'auteur.	223°-226° sous 760 mm.	$n_D^{20} = 1,5496$	$D_4^{20} = 0,979$
Proc. Ch. Moureu modif. Constantes Ch. Dufraisse et René Chaux.	105°-105°,5 sous 13 mm.	$n_D^{20} = 1,5538$	
Procédé Ch. Moureu. Chauffage 6 heures.	109°-109°,5 sous 15 mm.	$n_D^{20} = 1,5544$	$D_4^{20} = 0,967$
Procédé Ch. Moureu. Chauffage 2 heures.	113°-114° sous 22 mm.	$n_D^{20} = 1,5545$	
Procédé Nef. Constantes K. v. Auwers.	105° sous 14 mm.	$n_D^{20} = 1,5508$	$D_4^{20} = 0,973$
Procédé Nef. Constantes Ch. Dufraisse et René Chaux.	110°-110°,5 sous 16 mm.	$n_D^{20} = 1,5504$	

II. — *Préparation à l'état pur de l'un des deux ω-éthoxystyrolènes : l'isomère A.*

1° *Préparation de l'isomère A à partir de l'acétal de l'aldéhyde phénylacétique.*

La préparation comporte deux parties : *a*) obtention de l'acétal à l'état très pur; *b*) enlèvement d'une molécule d'alcool à l'acétal.

a) *Préparation de l'acétal diéthylique de l'aldéhyde phénylacétique.* — La méthode employée est celle qu'ont décrite simultanément F. Bodroux (7) et A. E. Tschitschibabine (8) : condensation du

(7) *C. R.*, 1904, t. 138, p. 700.
(8) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 188.

bromure de benzyle-magnésium avec l'orthoformiate d'éthyle.

Technique. — On fait réagir 34 gr. de bromure de benzyle pur (préparé par éthérification à froid de l'alcool benzylique exempt d'halogène) en solution éthérée sur 10 gr. de magnésium (excès 100 0/0). La réaction est amorcée en ajoutant un petit fragment d'iode et en chauffant au bain-marie ; elle se poursuit d'elle-même et on la termine par un chauffage au bain-marie pendant 30 minutes. La solution éthérée de bromure de benzyle-magnésium ainsi obtenue est décantée rapidement ; on la partage en deux volumes égaux que l'on introduit chacun dans un ballon de 250 cc. Le contenu de chaque ballon est aussitôt additionné de 15 gr. d'orthoformiate d'éthyle.

On relie chaque ballon par un raccord coudé de 1 cm. de diamètre à un bon réfrigérant, puis on chauffe au bain-marie de manière à faire distiller l'éther : quand ce dernier ne passe plus que très lentement, on élève la température du bain-marie et on la maintient aux environs de 55-60°. Au bout de quelques minutes, il se produit un bouillonnement qui en deux ou trois secondes emplit les 3/4 du ballon à réaction ; un vif dégagement de chaleur a lieu, qui vaporise violemment l'éther restant et une petite quantité d'orthoformiate d'éthyle. Quand l'effervescence est calmée il reste dans le ballon, soit une résine surmontée d'un liquide, soit un précipité blanchâtre spongieux (nous n'avons pu déterminer dans quelles conditions la réaction avait lieu de l'une ou de l'autre manière), les rendements sont d'ailleurs du même ordre dans les deux cas. Le contenu de chaque ballon est attaqué après refroidissement par 50 cc. d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 25 0/0. Dans le cas de la résine, l'attaque est lente : on ajoute d'un seul coup les 50 cm. de solution aqueuse et il est nécessaire d'agiter vivement le ballon pour désagréger la masse. L'attaque du précipité spongieux quoique peu violente, produit un certain échauffement : on doit refroidir, ce qui est inutile et même plutôt nuisible dans le cas précédent. Les solutions aqueuses sont ensuite épuisées à l'éther. On obtient finalement 20 gr. d'un liquide incolore passant de 100 à 110° sous 12 mm. Après deux rectifications, on a un produit pur qui passe à 110-110°,5, sous 12 mm. (le rendement est de 40 0/0 en produit pur). Indice de réfraction : $n_D^{21,3} = 1,482$. Densité : $D_4^{19} = 0,959$, $D_4^{21,8} = 0,9577$. Variation de densité par degré 0,0007 d'où : $D_4^{21,3} = 0,958$. Réfraction moléculaire : Trouvée : 57,72. Calculée : 57,30.

b) *Enlèvement d'une molécule d'alcool éthylique à l'acétal.* — L'acétal est relativement stable à la chaleur et peut être distillé à pression normale sans dissociation importante. La séparation d'une molécule d'alcool peut être réalisée par chauffage avec un catalyseur. Signalons toutefois une dissociation spontanée observée fortuitement, que nous n'avons pu reproduire et dont nous ignorons la cause. Un échantillon d'acétal conservé pendant trois semaines en tube scellé s'est transformé spontanément en ω-éthoxystyrolène cristallisable, alcool et produits de polymérisation. Cette transformation pouvait être logiquement rapportée à l'action des parois du verre ; plusieurs échantillons d'acétal ont été conservés en tubes

scellés pendant plusieurs mois et dans tous les cas l'acétal est demeuré rigoureusement inaltéré; un essai de chauffage avec du verre pilé n'a pas donné de résultat. La décomposition précédente n'est donc pas due à l'action du verre ; elle ne peut être rapportée qu'à la présence accidentelle d'une impureté.

L'action catalytique de divers agents a été essayée à chaud. L'iode, le chlorure de calcium fondu, le chlorure de magnésium, le bisulfate de potasse, l'acide oxalique n'altèrent pas l'acétal à 150-170°. Le chlorure de zinc fondu, l'anhydride phosphorique attaquent l'acétal vers 150-160°, avec départ d'alcool et production d'une certaine quantité d'ω-éthoxystyrolène qui par refroidissement dans un mélange neige-carbonique-acétone donne une bouillie cristalline, mais la majeure partie du produit est résinifiée.

Un rendement satisfaisant en ω-éthoxystyrolène cristallisable a été obtenu en traitant l'acétal par le complexe équimoléculaire chlorure d'acétyle-pyridine (9) déjà utilisé par Claisen (10) pour la préparation de l'α-éthoxystyrolène à partir de l'acétal de l'acétophénone.

Technique. — Il est indispensable pour éviter une résinification, de n'opérer que sur de petites quantités. 1gr,9 de chlorure d'acétyle (1/40 mol en solution dans 2 cc. d'éther anhydre sont ajoutés peu à peu à une solution de 2 gr. de pyridine (1/40 mol. + excès 5 0/0) dans 2 cc. d'éther anhydre, contenue dans un tube à essai de 2 cm. de diamètre et 20 cm. de long que l'on refroidit dans l'eau glacée ; la réaction d'addition est très violente. On obtient un précipité cristallin blanc d'où l'on chasse l'éther par chauffage au bain-marie. Le précipité cristallin est malaxé avec 4 gr. d'acétal (1/40 mol.) On chauffe le tube à essai dans un bain d'huile porté préalablement à 100° de manière à atteindre rapidement 170° environ. Le complexe fond et donne un liquide brun rouge qui entre en ébullition ; il distille de l'acétate d'éthyle. Le chauffage dure au maximum de 10 à 12 minutes. Au repos le liquide se sépare en deux couches : par refroidissement la couche inférieure constituée par du chlorhydrate de pyridine, cristallise. On étend de suffisamment d'eau pour dissoudre le sel, le liquide est épuisé à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique à 5 0/0, puis au bicarbonate de soude et à l'eau. On obtient finalement 2gr,5 environ d'un liquide incolore, très odorant, passant vers 102-107° sous 11 mm. et qui par refroidissement dans un mélange neige-carbonique-acétone donne une bouillie cristalline.

Le produit obtenu est constitué par l'ω-éthoxystyrolène et une certaine proportion d'acétal inattaqué. Pour isoler de ce mélange un ω-éthoxystyrolène pur, nous avons procédé d'abord à une série de rectifications conduite d'après le principe rappelé au début du mémoire.

On a ainsi obtenu, d'une part, une portion riche en ω-éthoxystyrolène bouillant à 102-104° sous 11 mm., d'indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}545$, et d'autre part, des portions de queue riches en acétal

(9) DENNSTEDT et ZIMMERMANN, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 75.
(10) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 1020.

passant vers 106-108° sous 10,5 mm. et d'indice de réfraction n_D^{20} = 1,496. La portion 102-104° cristallisait à la température du mélange neige-carbonique-acétone. Arrivés à ce point, il a paru plus avantageux de procéder à des cristallisations saus pousser plus loin la rectification, afin d'éviter une action isomérisante de la chaleur : la purification a donc été poursuivie par recristallisation à la température de — 80° dans un égal volume d'alcool méthylique, au moyen du dispositif décrit par l'un de nous (1).

Pour la manipulation à l'air libre de l'ω-éthoxystyrolène, certaines précautions sont nécessaires : ce corps est en effet fortement oxydable ; l'emploi des antioxygènes (hydroquinone, pyrocatéchine au 1/100, voir plus loin) ralentit notablement l'oxydation ; il est donc avantageux d'additionner l'ω-éthoxystyrolène de 1/100 d'hydroquinone ou de pyrocatéchine, avant de procéder aux recristallisations.

Après 10 recristallisations le point de fusion est fixé entre — 1° et 0° ; c'est l'isomère A pur. Ce produit possède les constantes suivantes : Fus. = — 1 à 0° ; Eb. = 102-103° sous 11 mm. ; $D_4^{19,5}$ = 0,976, $D_4^{22,3}$ = 0,973 ; D_4^{20} = 0,9756 (calculée) ; n_D^{22} = 1,550 ; n_D^{20} = 1,5515 (calculé). Réfractiou moléculaire trouvée : 46,77 ; calculée 45,95 ; exaltation = 2,82.

Analyses. — Combustions. I. Subst., 0gr,2812 ; CO^2, 0,8324 ; H^2O, 0,2060. — Trouvé : C 0/0, 80,72 ; H 0/0, 8,20. II. Subst., 0gr,3531 ; CO^2, 1,0486 ; H^2O, 0,2591. — Trouvé C 0/0, 80,96 ; H 0/0, 8,21. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O$: C 0/0, 81,08 ; H 0/0, 8,17.

Etude des liqueurs-mères de cristallisation. — Les liqueurs-mères de cristallisation, séparées de l'alcool méthylique et rectifiées dans les mêmes conditions que le produit brut initial donnent une portion principale présentant les constantes suivantes : P. Eb. = 105-106° sous 12 mm. ; D_4^{20} = 0,971 ; n_D^{20} = 1,543. Cette fraction est de tous points comparable à la portion sur laquelle nous avons opéré des cristallisations pour l'obtention de l'isomère A pur. Malgré cela, par refroidissement dans un mélange neige-carbonique-acétone et amorçage avec l'isomère A, elle cristallise difficilement, en faible quantité, donnant une masse pâteuse complètement fondue à — 50°. Les eaux-mères contiennent donc autre chose que de l'acétal qui ne gêne pas la cristallisation du produit brut : probablement des produits d'altération et peut être aussi l'isomère stéréochimique.

2° *Préparation de l'isomère A à partir de l'α-éthoxybenzalacétophénone.*

L'α-éthoxybenzalacétophénone : $C^6H^5.CO.C(OC^2H^5) = CHC^6H^5$ a été préparée suivant la technique décrite dans un mémoire antérieur (5). Le traitement ultérieur est analogue à celui qui est préconisé pour l'obtention de l'ω-bromostyrolèue (1), cependant il faut prendre des précautions spéciales contre l'oxydation.

Technique. — Dans un petit ballon à distiller, on introduit un mélange intime de 0gr,5 d'α-éthoxybenzalacétophénone et de 4 gr.

de potasse caustique récemment fondue, pulvérisée, puis on chauffe au bain d'huile à 120-150° pendant 10 minutes environ en maintenant dans l'appareil, uu vide très poussé ($0^{mm},2$ à $0^{mm},3$). Il distille entre 55 et 70° un liquide incolore ($0^{gr},12$) qui cristallise plus ou moins aisément, suivant les opérations, par refroidissement dans un mélange neige-carbonique-acétone. Nous l'avons identifié avec l'isomère A par la méthode du mélange. Le point de fusion du produit brut est abaissé par la présence d'une impureté que nous n'avons pas déterminée. Toutefois la valeur élevée de l'indice de réfraction (1,5548, par exemple, dans l'une de nos opérations, au lieu de 1,5513 pour le corps A pur) tendrait à faire supposer que l'impureté n'est autre que le corps B. L'attaque du contenu du ballon par l'eau acidulée et l'éther permet de retirer $0^{gr},19$ d'acide benzoïque (pour une scission totale on aurait dû obtenir $0^{gr},24$ d'acide benzoïque). On voit que, comme dans le cas de l'α-bromobenzalacétophénone il se produit une réaction conduisant à un styrolène substitué et à de l'acide benzoïque, en même temps qu'une seconde réaction dont nous n'avons pas élucidé le mécanisme.

Essais d'isomérisation de l'isomère A.

L'isomère A est sensible à l'action de la chaleur et de la lumière solaire. Cependant, ni l'un, ni l'autre de ces agents, ne permettent de parvenir à l'isomère B; dans tous les cas on obtient un mélange fondant plus bas que A.

a) *Action de la chaleur.* — L'isomère A fondant à — 1° chauffé en tube scellé dans le vide à 150-160° pendant 30 minutes ne fond plus qu'à — 6° — 5°.

b) *Action de la lumière solaire.* — L'isomère A a été enfermé avec un thermomètre dans un tube scellé dans le vide. On expose le tube ainsi préparé sur un toit à la lumière solaire. Chaque jour on constate un abaissement du point de fusion. Au bout d'un mois le produit cristallise difficilement et fond à — 25° (fusion finissante).

III. — *Le produit de la réaction de Ch. Moureu contient l'isomère B de l'ω-éthoxystyrolène.*

Etant en possession d'un isomère cristallisé d'ω-éthoxystyrolène, nous avons songé aussitôt à provoquer une cristallisation par amorçage du produit de la réaction de Ch. Moureu, croyant avoir affaire à un composé identique ou tout au moins riche en isomère A. A notre surprise toutes les tentatives d'amorçage ont été infructueuses. Notre attention fut alors attirée par les différences notables que présentaient les constantes des deux produits réunies dans le tableau ci-contre.

L'existence d'impuretés, notamment de composés diéthoxylés a été déjà démontrée. Nous avons cherché à éliminer certaines impuretés tout en enrichissant le produit en isomère A par traitement au moyen du complexe chlorure d'acétyle-pyridine.

Action du complexe chlorure d'acétyle-pyridine sur le produit de

Corps	Points d'ébullition	Indices de réfract. (calculés)	Densités (calculées)
ω-Ethoxystyrolène isomère A. Fus. = — 1°.	102°-103° sous 11 mm.	$n_D^{20} = 1,5515$	$D_4^{20} = 0,975$
ω-Ethoxystyrolène de la réaction Ch. Moureu. Chauffage 6 heures.	109°-109°,5 sous 15 mm.	$n_D^{20} = 1,5545$	$D_4^{20} = 0,967$

la réaction de Ch. Moureu. — Le traitement a eu lieu dans les mêmes conditions que dans le cas de l'acétal phénylacétique. Le produit traité, refroidi à — 80° a donné en frottant au moyen d'une baguette de verre les parois du tube à essai, une cristallisation nette mais fort peu abondante. Cette dernière se produit plus aisément quoique en quantité aussi faible si l'on amorce au moyen de l'isomère A : il semble y avoir identité entre ces cristaux.

Vraisemblablement l'apparition de cette faible quantité d'isomère A est due à la destruction d'un peu d'acétal phénylacétique contenu comme impureté et aussi peut-être à une isomérisation partielle de l'isomère B. Cependant la majeure partie du liquide refusant de cristalliser, l'on ne peut par ce moyen poursuivre la purification du produit.

La question se posait alors de savoir si la présence dans l'isomère A des impuretés signalées plus haut, pouvait faire varier les constantes de ce corps dans le sens que nous observons ici. Pour y répondre il suffisait de comparer entre elles les constantes de ces divers corps. Mais sauf pour l'α-éthoxystyrolène, nous ne les avons pas trouvées dans la littérature et nous avons dû préparer ces divers composés.

Acétal de l'aldéhyde phénylacétique : $C^6H^5.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$. Voir ci-dessus préparation et constantes.

Acétal de l'acétophénone : $C^6H^5.C(OC^2H^5)^2CH^3$. On l'a préparé d'après la technique de Claisen (11) : action de l'acétophénone sur l'éther orthoformique en solution dans l'alcool en présence de trace d'acide chlorhydrique. Le produit brut a été rectifié sous pression réduite d'après le principe que nous avons déjà exposé. Nous avons constaté qu'il était impossible d'obtenir un produit possédant des constantes rigoureusement fixes, parce que la distillation provoque une légère décomposition en alcool et α-éthoxystyrolène. La fraction de point d'ébullition le plus élevé, et par conséquent la plus riche en acétal bouillait à 101-101°,5 sous 15 mm. et présentait l'indice de réfraction suivant :

$$n_D^{20} \text{ calculé : } 1,480.$$

(11) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 3903.

1-Phényl-1.2-diéthoxyéthane : $C^6H^5.CH(OC^2H^5).CH^2OC^2H^5$.

La méthode de préparation utilisée a été celle indiquée par E. Späth (12) qui le premier, a décrit ce composé : condensation du phénylbromomagnésium avec l'éthoxy-acétal $C^2H^5O.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$. Le produit, après plusieurs tours de rectification, possédait les constantes suivantes : P. Eb. = 114-114°,5 sous 14-15 mm. ; n_D^{20} calculé = 1,4833 ; D_4^{20} calculée = 0,9584.

Ce composé présente une solidité particulière qui le différencie des deux composés diéthoxylés précédents. Alors que ces derniers perdent assez facilement une molécule d'alcool sous l'action de divers agents (chlorure de zinc, complexe chlorure d'acétyle-pyridine ou même sous la seule action de la chaleur) le 1-phényl-1.2-diéthoxyéthane, traité dans les mêmes conditions demeure inaltéré ou donne à la longue des produits d'altération indistillables.

Le tableau suivant donne les constantes des divers composés éthoxylés qui ont été étudiés dans le présent travail.

Corps	Points d'ébullition	Indices de réfract. (calculés)	Densités (calculées)
Acétal de l'aldéhyde phénylacétique	110°-110°,5 sous 12 mm.	$n_D^{20} = 1,4827$	$D_4^{20} = 0,959$
Liquide riche en acétal de l'acétophénone (mélange d'acétal et de son produit de dissociation l'α-éthoxystyrolène).	101°-101°,5 sous 15 mm.	$n_D^{20} = 1,480$	
1-Phényl-1.2-diéthoxyéthane.	114°-114°,5 sous 14 mm.	$n_D^{20} = 1,4833$	$D_4^{20} = 0,9584$
α-Ethoxystyrolène (d'après v. Auwers) (13).	99°,6 sous 18 mm.	$n_D^{20} = 1,5292$	$D_4^{20} = 0,970$
ω-Ethoxystyrolène isomère A pur.	102°-103° sous 11 mm.	$n_D^{20} = 1,5515$	$D_4^{20} = 0,975$
ω-Ethoxystyrolène de la réaction Ch. Moureu. Chauffage 6 heures.	109°-109°,5 sous 15 mm.	$n_D^{20} = 1,5545$	$D_4^{20} = 0,967$

L'examen du tableau précédent montre que les composés suscep-

(12) *Mon. f. Ch.*, 1914, t. **35**, p. 319-332.
(13) *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3521.

tibles d'exister comme impuretés dans le produit de la réaction de Ch. Moureu possèdent tous un indice de réfraction inférieur à celui de l'isomère A pur. Or, malgré la présence très vraisemblable des impuretés précédentes dans l'ω-éthoxystyrolène de Ch. Moureu, l'indice de réfraction de ce dernier se trouve supérieur à celui de l'isomère A. On est ainsi amené aux conclusions suivantes :

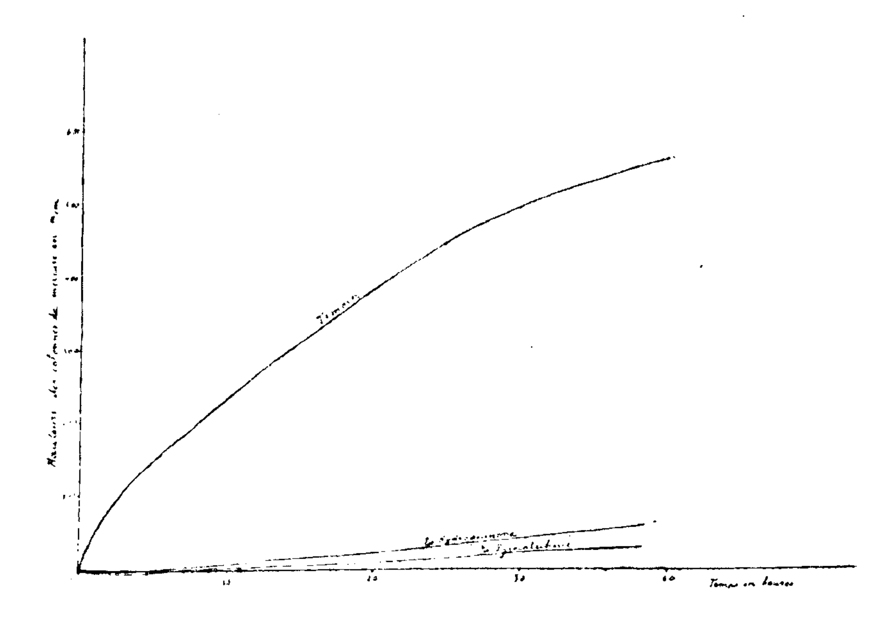
1° Il existe dans l'ω-éthoxystyrolène de Ch. Moureu des proportions importantes d'un corps à indice de réfraction élevé.

2° Ce corps ne peut être aucun des produits normaux d'addition d'alcool au phénylacétylène, sauf l'isomère B inconnu.

Autoxydation de l'ω-éthoxystyrolène. — L'autoxydabilité de l'ω-éthoxystyrolène a été signalée tout d'abord par Iotsitch (14) qui a trouvé comme produits d'oxydation principaux : l'aldéhyde benzoïque, le formiate d'éthyle et une matière cristalline fusible à 150° dont la formule brute correspond à celle d'un peroxyde d'ω-éthoxystyrolène.

Il nous a paru intéressant de connaître l'action des antioxygènes sur ce composé.

Les antioxygènes essayés ont été l'hydroquinone et la pyrocatéchine. La technique employée fut celle habituellement suivie pour l'étude des antioxygènes. Les résultats des expériences sont donnés par les courbes suivantes :



On voit d'abord que l'ω-éthoxystyrolène est un corps très autoxydable, et d'autre part que la présence de pyrocatéchine ou d'hydroquinone au 1/100 ralentit très notablement l'oxydation. Comme

(14) *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. 28, p. 34.

nous l'avons signalé précédemment, cette propriété nous a permis de protéger de l'oxydation l'ω-éthoxystyrolène lors de sa manipulation.

(Paris, Collège de France, laboratoire de Chimie Organique.)

NOTA. — Ces recherches ont été subventionnées par la fondation Edmond de Rothschild.

N° 90. — Dédoublement d'aldéhydes complexes; par M. A. MAILHE.

(24.4.1926.)

On sait que lorsqu'on catalyse certaines aldéhydes grasses et aromatiques, elles se dédoublent au contact du nickel divisé au-dessus de 200° en oxyde de carbone et hydrocarbures (1) :

$$RCOH = CO + RH$$

Cette réaction appliquée au propanai a donné l'éthane; le benzylal a fourni la benzine. Padoa et Ponti ont obtenu le furfurane par décomposition du furfurol (2).

J'ai essayé d'appliquer cette réaction à quelques aldéhydes complexes ayant soit des doubles liaisons, soit d'autres fonctions dans leur molécule.

1° *Vanilline*. — La vanilline qui fond à 83° et bout à 280°, dirigée en vapeurs sur uu nickel divisé chauffé à 370-390°, se décompose régulièrement avec dégagement d'un gaz renfermant 15 0/0 CO^2 et 19 0/0 CO.

On condense un liquide, qui fournit par fractionnement deux portions importantes, bouillant respectivement à 200-210° et 230-245°.

La première présente tous les caractères du *gaïacol*.

Une goutte en solution aqueuse, additionnée d'une solution très diluée de chlorure ferriqne, donne une coloration d'un bleu très pur. Si on continue à ajouter 3 ou 4 gouttes de solution du sel ferrique, la teinte bleue passe au vert et devient rapidement acajou.

En second lieu, ce liquide se mélange à l'huile d'arachides en toute proportion.

La portion distillant entre 230-240° réduit la liqueur de Fehling à froid; elle est soluble dans une solution de soude, et le mélange devient vert, puis brun. Traitée par l'acétate de plomb, la solution aqueuse de cette fraction 230-245° donne un précipité blanc.

Toutes ces réactions sont caractéristiques de la *pyrocatéchine*.

La formation de gaïacol et de pyrocatéchine indique que la décomposition de la vanilline sur le nickel a lieu normalement avec

(1) SABATIER et SENDERENS, *Ann. chim. Phys.*, 1905 (8), t. **4**, p. 474.
(2) *Lincei*, 1906, t. **15** (2), p. 610.

départ d'oxyde de carbone, dont une partie s'est détruite en charbon et anhydride carbonique :

$$C^6H^3\begin{cases}COH & (1)\\ OCH^3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases} = CO + C^6H^3\begin{cases}OCH^3 & (2)\\ OH & (1)\end{cases}$$

Une partie du gaïacol a perdu son résidu méthyle, dont la scission en charbon et hydrogène a fourni ce dernier pour se fixer sur l'oxygène devenu monovalent et donner la pyrocatéchine :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3 & (2)\\ OH & (1)\end{cases} = C + H^2 + C^6H^4\begin{cases}OH & (2)\\ OH & (1)\end{cases}$$

L'hydrogène en excès se retrouve dans les gaz dégagés.

Nous avons montré antérieurement (1) que le gaïacol se dédouble au contact du nickel à 300°, en donnant de la pyrocatéchine. C'est cette même réaction que nous retrouvons ici.

2° *Héliotropine.* — La décomposition de l'héliotropine ou pipéronal est très aisée au contact du nickel actif à 370-380°. Elle donne naissance à un dégagement régulier du gaz dans lequel on trouve l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. On condense en même temps un liquide dans lequel on peut déceler, au début de la distillation, le phénol ordinaire, puis, vers 230-245°, on recueille une importante portion de produit qui présente tous les caractères de la pyrocatéchine.

L'héliotropine s'est scindée sur le nickel suivant la réaction :

$$C^6H^3\begin{cases}COH & (1)\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH^2\ \begin{matrix}(3)\\(4)\end{matrix} = CO + C + C^6H^4\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}$$

et une partie de la pyrocatéchine a été réduite en phénol.

3° *Aldéhyde cinnamique.* — L'aldéhyde cinnamique qui bout à 247° se détruit au contact du nickel peu actif, à 380°, en dégageant un gaz renfermant :

CO^2	9 0/0
CO	33
H	58

Il se condense en même temps un liquide que l'on distille jusqu'à 170°. Au-dessus, il reste de l'aldéhyde cinnamique non décomposée que l'on catalyse de nouveau sur le nickel. On obtient une nouvelle portion du produit volatil jusqu'à 170°. On transforme ainsi toute l'aldéhyde.

L'ensemble du produit formé est soumis à une distillation frac-

(1) MAILHE et MURAT, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 122.

tionnée. Il abandonne les fractions suivantes :

80-100°	1 p.
100-120	2 p.
120-130	1 p.
130-140	2 p. 1/2
140-148	2 p. 1/2
148-160	1/2 p.

La première partie (80-100°) se nitre facilement et se change en *nitrobenzine*.

La seconde fournit, par le mélange sulfo-nitrique, des cristaux de *dinitro-toluène*, qui fondent à 70°.

La portion bouillant de 120 à 130° renferme un peu de produit absorbant le brome; mais elle se laisse nitrer en donnant un liquide qui bout vers 230°. Elle paraît contenir de l'éthylbenzène.

La 4e portion absorbe fortement le brome et s'échauffe par l'acide sulfurique. Sa densité est égale à $D_{12} = 0,8889$. Elle est légèrement inférieure à celle du styrolène et supérieure à celle de l'éthylbenzène. Elle est constituée par un mélange de ces deux hydrocarbures, dans lequel domine le styrolène. Traitée en effet en solution dans le tétrachlorure de carbone, par le brome, elle fournit, après évaporation du solvant, de belles paillettes nacrées fondant à 84°. C'est le *dibromo styrolène*. La portion 140-148° à une $D_{12} = 0,8998$, est constituée par du styrolène à peu près pur. Elle fournit aisément le dibromure cristallisé.

D'après ces résultats, on voit que la réaction normale de décomposition de l'aldéhyde cinnamique au contact du nickel correspond à l'équation :

$$C^6H^5CH = CH.COH = CO + C^6H^5CH = CH^2$$

C'est le styrolène qui constitue la majeure partie du produit de dédoublement. Mais cet hydrocarbure se scinde partiellement au contact du catalyseur en toluène et benzine avec libération d'hydrogène, dont une portion se porte sur du styrolène pour le saturer et donner de l'éthylbenzène.

Il est à remarquer que le styrolène ainsi préparé à l'état pur possède à un degré très élevé l'odeur du gaz d'éclairage et l'on peut se demander s'il n'intervient pas pour une large part, pour communiquer à ce gaz son pouvoir odorant.

N° 91. — Empêchement stérique et isomérie cis-trans. II. Étude comparée du bornéol, de l'isobornéol et de leurs éthers ; par G. VAVON et P. PEIGNIER.

(27.3.1926.)

Ce mémoire contient l'étude comparée des vitesses de réaction dans les séries bornylique et isobornylique, étude dont les principaux résultats ont été énoncés succinctement dans un précédent mémoire sur l'isomérie *cis-trans* (1).

(1) G. Vavon, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39.

Nous donnerons successivement :

A) La préparation de l'isobornéol actif à partir du chlorhydrate de pinène.

B) Sa préparation à partir du camphre.

C) Les mesures de vitesse d'éthérification du bornéol et de l'isobornéol.

D) L'action comparée de ces deux alcools sur les magnésiens.

E) La préparation et les constantes physiques de quelques éthers des deux séries (isovalérates, benzoates, succinates, phtalates).

F) Les mesures de vitesse de saponification de ces éthers (1).

A. — On prépare généralement l'isobornéol actif par la méthode de Montgollier; on hydrogène le camphre par le sodium, on fait passer un courant de CO^2 qui donne un mélange de camphocarbonate, de bornéo- et d'isobornéocarbonates de soude. On dissout ce mélange dans l'eau; le camphocarbonate est stable, le bornéocarbonate est hydrolysé en bornéol et bicarbonate de soude; l'isobornéocarbonate subit la même décomposition. mais avec une vitesse plus faible, de sorte que les différentes fractions recueillies au cours de l'hydrolyse sont de plus en plus riches eu isobornéol.

Cette séparation des deux isomères est cependant pénible : c'est ainsi que de Montgolfier accuse un rendement de 5 gr. d'isobornéol pur à partir de 1500 gr. de camphre (2).

Comme nous avions besoin de quelques centaines de grammes d'isobornéol, nous avons cherché d'autres préparations plus commodes de ce corps. et nous avons atteint ce but par deux voies différentes : soit à partir du chlorhydrate de pinène, soit à partir du camphre.

Préparation de l'isobornéol à partir du chlorhydrate de pinène.

Principe. — Le magnésien du chlorhydrate du pinène droit, oxydé à basse température, conduit à un mélange à proportions sensiblement égales de bornéol droit et d'isobornéol gauche (3). On transforme ce mélange en phtalate acide qu'on soumet à une saponification fractionnée.

L'éther bornylique se saponifie beaucoup plus vite que son isomère. Le phtalate résiduel s'enrichit donc rapidement en phtalate d'isobornyle. On achève la purification par des cristallisations fractionnées.

Détails opératoires. — L'essence d'Alep. fraîchement rectifiée. présentait les rotations suivantes sous 10 cm. (4).

$$\alpha_{578} = +41°,36' \qquad \alpha_{546} = +47°,12' \qquad \alpha_{436} = +79°,40'$$

(1) Pour plus de détails, voir la thèse de l'Université de Nancy de M. Peignier sur l'étude comparée du bornéol, de l'isobornéol et de leurs éthers.

(2) De MONTGOLFIER, *Ann. de Ch. et Ph.* [5], 1878, t. **14**, p. 23.

(3) G. VAVON et L. BERTON, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 218.

(4) Nous avons choisi l'essence d'Alep parce que le pinène α s'y trouve moins racémisé que dans l'essence française (Darmois).

Le chlorhydrate fondait à 126° (1) et avait comme pouvoirs rotatoires dans l'éther (C = 0,042).

$[\alpha]_{578} = +35°$ $[\alpha]_{546} = +40°$ $[\alpha]_{436} = +68°,25$

Chaque opération portait sur 2 molécules de chlorhydrate (345 gr.) en solution dans 1 kgr. d'éther, et 50 gr. de magnésium en tournure très mince. L'oxydation était faite par agitation du magnésien dans une atmosphère d'oxygène sec, *le ballon étant maintenu dans un mélange de glace et de sel.*

Après décomposition du magnésien par l'eau, on entraîne les alcools à la vapeur d'eau, le dibornyle formé restant dans le ballon. On rassemble le mélange d'alcools par l'éther de pétrole, on chasse le solvant jusqu'à début de cristallisation; on refroidit dans la glace, ou essore et sèche dans le vide.

9 opérations différentes ont donné des poids d'alcools compris entre 130 et 160 gr. avec des pouvoirs rotatoires variant entre + 5° et + 6° (dans l'éther C = 0,1). Les pouvoirs rotatoires du bornéol et de l'isobornéol, pris dans les mêmes conditions, étant de + 40°,30 et — 28°,39, on voit que *le mélange est bien formé à parties sensiblement égales des 2 isomères.*

Préparation du phtalate acide.

Si on chauffe le mélange d'alcools et d'anhydride phtalique, une partie de l'isobornéol se déshydrate. Pour éviter cette perte, on passe par le dérivé sodé: on dissout dans de l'éther anhydre et on ajoute un léger excès de sodium en rubans de faible épaisseur (1/2 mm.). On abandonne à la température ordinaire. La réaction est terminée au bout de 2 ou 3 jours.

On enlève l'excès de sodium et on introduit par fractions l'anhydride phtalique qui réagit peu à peu. A la fin de la réaction, la masse devient pâteuse. On abandonne jusqu'au lendemain, puis on dissout dans l'eau alcaline, on épuise à l'éther de pétrole et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Le mélange de phtalate et d'acide phtalique ainsi précipité est traité par le chloroforme qui dissout seulement le phtalate.

Par évaporation du solvant, on obtient un produit brut de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}$ compris entre — 7° et — 8° (dans l'alcool C = 0,05) ce qui correspond à environ 46 0/0 d'éther isobornylique et 54 0/0 d'éther bornylique, composition peu différente de celle de l'alcool point de départ.

Enrichissement du phtalate par saponification fractionnée.

Une saponification fractionnée permet d'enrichir le phtalate résiduel en phtalate d'isobornyle, le bornéol se déposant surtout au

(1) Le chlorhydrate de pinène, par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, peut être amené à fondre à 133° (VAVON, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1128). Nous ne nous sommes pas astreints à cette longue purification qui ne change vraisemblablement qu'assez peu la composition du mélange d'alcools donné par le magnésien.

début de la saponification comme le montre l'exemple suivant. (Le phtalate mis en œuvre dans cette expérience était une fraction intermédiaire contenant 68 0/0 d'éther isobornylique et 32 0/0 d'éther bornylique).

0/0 saponifié.	0	38	56	67	78	92
Alcool libéré.	$[\alpha]_{578} = +18°$		$-28°$	$-33°,3$	$-34°$	$-34°$

On pourrait s'en tenir à cette saponification fractionnée et recueillir l'isobornéol déposé dans les dernières fractions.

Il est plus pratique d'enrichir le phtalate par saponification partielle et d'achever la purification par des cristallisations fractionnées dans l'alcool aqueux.

2870 gr. de phtalate $[\alpha]_{578} = -7°,50$ (46 0/0 d'isobornéol) ont donné par saponification partielle 1230 gr. de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -58°$ (83 0/0 d'isobornéol).

Par une série de cristallisations dans l'alcool aqueux à 65 0/0 on a obtenu successivement :

	gr.			0/0	
2ᵉ cristallisation...	702	$[\alpha]_{578}$ =	$-77°70$	97.0	d'isobornéol
4ᵉ — ...	493	—	$-80,30$	99.0	—
6ᵉ — ...	405	—	$-81,00$	99.3	—

On obtient ainsi d'emblée, et sans traiter à nouveau les fractions intermédiaires, 30 0/0 de l'isobornéol contenu dans le mélange primitif. Cet isobornéol contient une proportion de bornéol inférieure à 1 0/0.

Remarque. — Le phtalate d'isobornyle le plus pur que nous ayons pu préparer ainsi, phtalate ne changeant plus, ni par saponification partielle de 80 0/0, ni par 4 cristallisations successives dans l'alcool aqueux a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -82°$. L'isobornéol correspondant a comme pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{578} = -34°$ ($C = 0{,}05$ dans l'alcool).

Le camphre, comme on le verra par la suite, permet de préparer un isobornéol un peu plus actif. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

B. — *Hydrogénation du camphre par le noir de platine.*

Les premiers travaux relatifs à l'hydrogénation du camphre remontent à 1858 : Berthelot (1) parvient à le transformer en alcool en le chauffant avec de la potasse alcoolique. Mais le rendement n'est que de 5 0/0.

Baubigny (2), en 1870, fait agir le sodium, à chaud, sur une solution de camphre dans le toluène : il se fait un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé qui, par action de CO^2 puis de l'eau, donne

(1) Berthelot, *Ann. de Ch. et de Ph.* [3], 1859, t. **56**, p. 78.
(2) Baubigny, *Ann. de Ch. et de Ph.* [4], 1870, t. **19**, p. 221.

le bornéol, le camphre restant engagé dans le camphocarbonate de soude stable en solution aqueuse.

En appliquant cette méthode, Riban (1) prépare un bornéol presque inactif, alors que Kachler (2) arrive de son côté à un produit très actif.

En 1878, de Montgolfier (3) fractionne l'alcool, comme il a été dit précédemment, et conclut à l'*existence de 2 isomères de signes opposés, mais non inverses optiques.*

En 1883, Jackson et Mencke (4) réduisent le camphre par le sodium et l'alcool et obtiennent des rendements de 94 0/0 en alcool.

La valeur de ce procédé, d'abord contestée par Kachler et Spitzer (5), est établie par Immendorff (6), Wallach (7) et surtout par M. Haller qui fait paraître vers cette époque de nombreuses notes aux *Comptes Rendus* sur la question des camphols, puis un mémoire d'ensemble aux *Annales de Chimie et de Physique* (8).

M. Haller donne un nouveau procédé de réduction du camphre par chauffage à 200° avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Il complète l'étude des isobornéols droit et gauche et montre que la méthode de Baubigny, à condition d'employer une quantité insuffisante de sodium, donne un mélange à parties sensiblement égales de bornéol et d'isobornéol, tandis que par le sodium et l'alcool, on obtient toujours un mélange plus riche en bornéol.

Ce résultat est généralisé par Beckmann (9) : dans l'alcool éthylique, l'alcool amylique ou le phénol, la réduction par le sodium conduit à des mélanges contenant au plus 21 0/0 d'isobornéol, tandis que dans les solvants neutres (toluène, éther, éther de pétrole) il s'en forme de 42 à 47 0/0.

Les essais d'hydrogénation catalytique du camphre sont peu nombreux : un brevet (10) pris en 1909 indique que la réduction du camphre à 170° par les métaux divisés, Ni, Co, Cu, déposés sur des matières poreuses, conduit à un alcool riche en bornéol.

En 1912, Ipatiew (11) hydrogène le camphre à 320-350° et sous 110 atmosphères en présence de NiO. Il obtient ainsi du bornéol. Par addition d'alumine, la réduction va jusqu'au carbure $C^{10}H^{18}$ fondant à 63-64°, identique à l'isocamphane de Lipp (12) obtenu par hydrogénation catalytique du camphène.

En résumé, *aucun de ces procédés ne conduit à un alcool contenant plus de 50 0/0 d'isobornéol.*

(1) Riban, *Ann. de Ch. et de Ph.* [5], 1875, t. **6**, p. 379.
(2) Kachler, *Ann. d. Ch. und Pharm.*, 1872, t. **164**, p. 75.
(3) De Montgolfier *Ann. de Ch. et de Ph.* [5], 1878, t. **14**, p. 13.
(4) Jackson et Mencke, *Am. chem. Journ.*, 1883, t. **5**, p. 270.
(5) Kachler et Spitzer, *Mon. f. Ch.*, 1884, t. **5**, p. 50.
(6) Immendorff, *D. ch. G.*, 1885, t. **17**, p. 1036.
(7) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1885, t. **230**, p. 225.
(8) Haller, *Ann. de Ch. et de Ph.* [6], 1892, t. **27**, p. 392,
(9) Beckmann, *Journ. f. prakt. Ch.* [2], 1897, t. **55**, p. 31.
(10) *Centralblatt*, [2], 1909, p. 1025.
(11) Ipatiew, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3212.
(12) Lipp, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **382**, p. 284.

L'hydrogénation du camphre par le noir de platine donne au contraire un alcool contenant plus de 90 0/0 d'isobornéol (1).

Difficulté de l'hydrogénation catalytique du camphre. — L'hydrogénation du camphre est une des plus difficiles que nous ayons réalisées par le noir de platine.

Des essais effectués dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, sont restés sans résultats.

L'hydrogénation peut être réalisée dans l'acide acétique à condition d'employer un platine *très actif*.

Un échantillon de platine fraîchement préparé (procédé Lœw) s'est montré inactif; mais après une hydrogénation d'allylphénol et régénération par notre procédé habituel, il a pu effectuer l'hydrogénation du camphre.

Une période de formation semble donc nécessaire pour que le catalyseur atteigne une activité suffisante.

D'autre part, le catalyseur se fatigue assez vite ; au bout d'une quinzaine d'opérations il perd ses propriétés catalytiques, mais *il les perd seulement vis-à-vis du camphre : avec ce même platine devenu inactif vis-à-vis du camphre, nous avons pu en effet hydrogéner facilement, au cours d'autres recherches, du pinène, de la menthone, du phénol, de l'acide undécylénique, de l'acide diméthylacrylique, de l'oxyde de mésityle.*

Ces résultats sont à rapprocher de ce que donne l'empoisonnement progressif du platine par le sulfure de carbone (2).

Marche de l'hydrogénation.

L'absorption du gaz ne présente pas d'arrêt après fixation d'une molécule par molécule de camphre : la vitesse ralentit progressivement et devient très faible ; mais on peut arriver à fixer jusqu'à près de 2 molécules d'hydrogène.

Voici un exemple d'une telle expérience faite sur 5 gr. de camphre dans 50 cc. d'acide acétique avec 5 gr. de platine :

Volumes fixés	Temps en minutes pour fixer 100 cc.
100	4
200	5,5
300	5,5
400	6,5
500	7,5
600	9,5
700	12,5
800	18
	Vol. théorique pour H^2 : 830 cc.
900	30
1000	48
1100	65
1200	80
1300	102
1400	110

(1) VAVON, *Revue gén. des Sciences*, 1924, t. 35, p. 516.
(2) G. VAVON et L. HUSSON, *C. R.*, t. 175, p. 277.

La variation de la rotation du liquide au cours de l'expérience conduit à une analyse facile de la réaction.

Les résultats donnés ci-dessous ont été obtenus dans une expérience faite sur 5 gr. de camphre dans 50 cc. d'acide acétique.

Volume d'hydrogène fixé en cc	Rotations de la solution sous 5 cm			$[\alpha]_{578}$ (1)
	α_{578}	α_{546}	α_{436}	
0	+ 2°15′	+ 2°41′	+ 6°12′	+ 45°
250	+ 1,12	+ 1,26	+ 3,44	+ 24
500	+ 0,12	+ 0,16	+ 1,24	+ 4
750	— 0,35	— 0,38	— 0,36	— 11,17
1000	— 1	— 1,6	— 1,36	— 20
1250	— 0°45′	— 0,52	— 1,20	— 15
1500	— 0,20	— 0,24	— 0,36	— 6,7
1670	— 0,8	— 0,10	— 0,16	— 2,7

Un examen de ces nombres conduit aux conclusions suivantes : le *camphre droit* se transforme d'abord en alcool très riche en *isobornéol gauche*, puis celui-ci s'hydrogène à son tour en carbure $C^{10}H^{18}$ *faiblement gauche*.

Ces deux hydrogénations empiètent d'ailleurs l'une sur l'autre : la courbe représentant le pouvoir rotatoire en fonction du volume d'hydrogène absorbé présente un minimum au lieu du point anguleux, intersection des 2 droites correspondant aux 2 hydrogénations séparées. L'hydrogénation de l'isobornéol commence donc avant que ne soit terminée celle du camphre.

Formation du carbure.

Le carbure formé dans cette réaction a pour formule $C^{10}H^{18}$ comme le montre son analyse.

Il provient de l'isobornéol; ceci se déduit du tableau de rotations donné précédemment, mais peut se vérifier directement; l'isobornéol, en solution acétique. s'hydrogène lentement pour donner ce carbure. Le bornéol, placé dans les mêmes conditions ne s'hydrogène pas.

Ce carbure, après rectification et cristallisation dans l'alcool, fond à 64-65°.

(1) Les nombres figurant dans cette colonne donnent les pouvoirs rotatoires calculés en supposant le poids de substance constant ; ce sont donc les rotations observées multipliées par 20.

Il présente les rotations suivantes en solution benzénique à 20 0/0 et sous 5 centimètres :

$$\alpha_{578} = -0°54' \qquad [\alpha]_{578} = -9°$$
$$\alpha_{546} = -1$$
$$\alpha_{436} = -1,40$$

Le point de fusion et l'existence du pouvoir rotatoire montrent que ce carbure est l'hydrure de camphène déjà décrit par Lipp (1), et non le camphane qui est inactif et fond à 157°.

L'isobornéol se déshydrate donc d'abord, et le camphène ainsi formé s'hydrogène aussitôt.

On comprend que le bornéol, plus difficile à déshydrater, ne s'hydrogène pas dans ces conditions.

Composition de l'alcool formé.

La composition de l'alcool formé varie au cours de l'expérience par suite de la transformation progressive de l'isobornéol en carbure.

De plus, cette composition varie peut-être légèrement d'une expérience à l'autre, en fonction de l'activité du catalyseur. Ainsi 3 expériences successives, faites sur 50 cc. d'une solution de camphre à 20 0/0 dans l'acide acétique, ont donné comme rotation sous 20 cm., après fixation de 2120 cc. d'hydrogène :

$$-10°28' \qquad -7°22' \qquad -9°16'$$

les durées d'hydrogénation étant respectivement de :

338 210 280 minutes (2)

On peut avoir la composition approximative de cet alcool eu hydrogénant complètement le camphre. Le produit final contient tout le bornéol formé en cours d'expérience, mélangé à l'isocamphane provenant de l'isobornéol. La rotation du mélange permet donc de calculer la proportion de chaque constituant.

Une solution contenant 1 gr. de camphre dans 25 cc. d'acide acétique fut hydrogénée totalement en 6 h. en présence de 5 gr. de platine. La rotation de la solution sous 10 cm. : $\alpha_{578} = -9'$ ne changeait plus par un nouvel essai d'hydrogénation. Dans les mêmes conditions de concentration moléculaire, l'isocamphane seul donne : $\alpha_{578} = -14'$ et le bornéol droit : $\alpha_{578} = +84'$.

(1) Lipp, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **382**, p. 284.

(2) Cette variation de la rotation n'implique pas forcément une variation dans la composition de l'alcool. Elle peut être due simplement à un empiètement plus ou moins grand des deux réactions successives l'une sur l'autre.

La proportion de camphre transformé en bornéol est donc très faible, de l'ordre de 5 0/0.

Le pouvoir rotatoire du phtalate obtenu à partir de l'alcool brut d'hydrogénation conduit d'ailleurs à un ordre de grandeur analogue pour les proportions respectives de bornéol et d'isobornéol.

Préparation de l'isobornéol.

On arrête l'hydrogénation après fixation d'environ une molécule 1/3 d'hydrogène. On transforme l'alcool en phtalate acide qu'on purifie par des cristallisations fractionnées dans l'alcool aqueux.

Le produit ultime, ne changeant plus ni par de nouvelles cristallisations, ni par saponification fractionnée, a comme pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{578} = -83°,3$ (C = 0,05 dans l'alcool). L'isobornéol correspondant : $[\alpha]_{578} = -35°,7$ (mêmes conditions). Ces valeurs sont très voisines de celles mesurées par Kenyon et Pickard sur un phtalate et un isobornéol obtenus par dédoublement du phtalate acide racémique d'isobornyle (1).

Si on rapproche ces nombres de ceux qui ont été donnés précédemment pour les corps préparés à partir du pinène d'Alep, on voit que ces derniers (— 82° et — 34°) sont plus faibles d'environ 4 0/0. Cette différence est vraisemblablement due à une légère racémisatiou du pinèue d'Alep.

Cette racémisation a d'ailleurs été signalée par différents auteurs (2).

En résumé, l'hydrogénation catalytique du camphre conduit facilement à l'isobornéol actif pur. Mais ce procédé est lent : 5 gr. de platine de permettent guère d'hydrogéner plus d'une dizaiue de grammes de camphre par opération et le platine devient inactif après 10 à 20 expériences.

C. — *Éthérification comparée du bornéol et de l'isobornéol.*

M. Minguin (3) a déjà signalé que le bornéol s'éthérifie plus vite que son isomère. D'autre part Panof (4) a donné comme constantes de vitesse d'acétylation (par l'anhydride acétique à 100° au sein du benzène) 0,0112 pour le bornéol et 0,00773 pour l'isobornéol.

Nous avons comparé les vitesses d'éthérification des 2 alcools par l'acide acétique à 100°, par l'acide valérique normal à 100° et 133° et par l'acide acétique en présence d'acide sulfurique comme catalyseur à 39° et à 15°.

(1) Kenyon et Pickard, *Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 59.
(2) G. Dupont et Desalbres, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 1252. — Pariselle, *Ann. de Ch.* (9), 1923, t. **19**, p. 119. — Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 1469.
(3) Minguin, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. **27**, p. 685.
(4) Panof, *Journ. Soc. ph. ch. Russe*, 1903, t. **35**, p. 93.

L'isobornéol employé provenait du pinène d'Alep. Son pouvoir rotatoire était $[\alpha]_{578} = -34°$ (C = 0,05 dans l'alcool). Celui du bornéol était de —39° dans les mêmes conditions.

Mode opératoire. — On prépare une solution de chacun des alcools dans l'acide choisi, à raison de 1 molécule d'alcool pour 2 molécules d'acide (avec ces proportions la dissolution est toujours totale à la température ordinaire).

Avec cette solution on remplit des ampoules de verre qu'on scelle et pèse.

Les 2 séries d'ampoules, mises ensemble, sont portées rapidement jusqu'à la température voulue. On titre alors une ampoule de chaque série avec une solution de soude décinormale en présence de phtaléïne. Le nombre trouvé qui est considéré comme correspondant au temps zéro est utilisé pour calculer la proportion d'alcol éthérifié dans les ampoules suivantes.

Résultats des éthérifications directes.

Avec l'acide acétique à 100° :

Durée de chauffe	Bornéol			Isobornéol		
	Poids de l'ampoule	Volume de soude n/10	0/0 d'alcool éthérifié	Poids de l'ampoule	Volume de soude n/10	0/0 d'alcool éthérifié
	gr	cc		gr	cc	
0	0,458	33,25	0	0,464	34,35	0
5 h....	0,456	28,9	25,4	0,470	32,4	13,8
19 h....	0,443	22,9	57,6	0,401	24,05	37,9
29 h....	0,443	21,55	66,0	0,473	26,6	48

Avec l'acide valérique normal à 100° :

Durée de chauffe	Bornéol			Isobornéol		
	Poids de l'ampoule	Volume de soude n/10	0/0 d'alcool éthérifié	Poids de l'ampoule	Volume de soude n/10	0/0 d'alcool éthérifié
	gr	cc		gr	cc	
0	0,461	25,45	0	0,450	24,8	0
5 h....	0,441	22,7	13,5	0,430	23,0	5,9
19 h....	0,471	21,2	38	0,426	21,15	19,8
29 h....	0,449	18,8	48,4	0,447	21,2	27,8

Avec l'acide valérique normal à 133°-134° :

Durée de chauffe	Bornéol			Isobornéol		
	Poids de l'ampoule	Volume de soude *n*/10	0/0 d'alcool éthérifié	Poids de l'ampoule	Volume de soude *s*/10	0/0 d'alcool éthérifié
	gr	cc		gr	cc	
0	0,680	37,0	0	0,704	38,8	0
1 h.....	0,649	33,0	13	0,685	36,4	7,1
3h 1/4 ..	0,641	29,3	32	0,694	34,65	18,8
6 1/2 ..	0,662	26,9	50,6	0,720	33,1	33,1

Résultats des éthérifications en présence de catalyseur.

Les essais ont été faits avec un acide acétique contenant 1,7 0/0 en poids d'acide sulfurique.

Température de 15° :

Durée de chauffe	Bornéol			Isobornéol		
	Poids de l'ampoule	Volume de soude *n*/10	0/0 d'alcool éthérifié	Poids de l'ampoule	Volume de soude *n*/10	0/0 d'alcool éthérifié
	gr	cc		gr	cc	
0	0,430	30,75	6,8 (1)	0,501	36,7	2
7h 1/2.	0,447	29,7	20,8	0,445	32,1	5,1
21 1/2.	0,450	27,2	38,1	0,505	35,5	10,2
51 h....	0,5025	27,2	54,9	0,527	35,8	16,7
78 h....	0,455	23,5	62	0,431	28,5	21,7

Température de 39° :

Durée de chauffe	Bornéol			Isobornéol		
	Poids de l'ampoule	Volume de soude *n*/10	0/0 d'alcool éthérifié	Poids de l'ampoule	Volume de soude *n*/10	0/0 d'alcool éthérifié
	gr	cc		gr	cc	
0	0,533	37,5	10	0,507	37,85	2,5
2 h....	0,532	32,9	33,6	0,509	36,0	
4 h....	0,492	28,2	46	0,486	33,9	11,7
21 h....	0,535	25,05	75	0,524	33,2	29,3

(1) L'éthérification se fait d'une façon sensible pendant le remplissage et la pesée des ampoules, ce qui explique les nombres trouvés au temps zéro.

Conclusions. — Le bornéol s'éthérifie donc plus vite que l'isobornéol. Les différences observées sont plus grandes dans l'éthérification faite en présence de catalyseur.

D. — *Vitesse de réaction sur les magnésiens.*

Nous avons cherché à comparer le bornéol et l'isobornéol dans des réactions beaucoup pins rapides que l'éthérification. Dans ce but, nous avons choisi la décomposition d'un magnésien, c'est-à-dire la réaction :

$$RMgBr + C^{10}H^{17}OH = RH + C^{10}H^{17}OMgBr$$

Comme cette réaction est trop rapide pour être suivie directement, on étudie la façon dont une quantité insuffisante de magnésien se partage entre un mélange équimoléculaire des 2 alcools.

Mode opératoire. — On dissout 30 gr. d'un mélange à parties égales de bornéol et d'isobornéol dans 300 cc. d'éther anhydre. On chasse l'air du ballon par un courant d'azote sec et on refroidit la solution à basse température. On introduit goutte à goutte et en agitant le magnésien du bromure d'éthyle préparé d'autre part.

Le produit $C^{10}H^{17}OMgBr$ précipite et se rassemble bien, de sorte qu'on peut le séparer par décantation. Après lavage par l'éther anhydre on le décompose par la glace et l'acide chlorhydrique dilué et l'on extrait à l'éther l'alcool régénéré.

D'un autre côté, la solution éthérée contenant l'alcool non entré en réaction est filtrée et traitée de même par l'eau acidulée.

Les deux solutions sont séchées sur du chlorure de calcium et évaporées.

Une mesure polarimétrique permet de déterminer la composition de chaque mélange recueilli.

Résultats. — Le mélange d'alcools utilisé provenait du pinène d'Alep et avait comme pouvoir rotatoire (dans l'éther) $[\alpha]_{578} = +5°,3$. Il renfermait donc sensiblement parties égales des deux alcools.

1er *essai.* — Le magnésien fut préparé avec 3 gr. de magnésium et 11 gr. de bromure d'éthyle. La décomposition par le mélange d'alcools fut faite à — 15° environ, en refroidissant dans un mélange de glace et de sel :

	Poids	$[\alpha]_{578}$	Bornéol 0/0	Isobornéol 0/0
Alcool ayant réagi..	9gr	+ 21°3	74	26
Alcool en excès	20	— 1,3	39	61

2e *essai.* — Le magnésien fut préparé avec 3 gr. de magnésium et 13 gr. de bromure d'éthyle. La décomposition fut faite à — 45° — 50° dans l'acétone et la neige carbonique :

	Poids	$[\alpha]_{578}$	Bornéol 0/0	Isobornéol 0/0
Alcool ayant réagi..	14gr	+ 16°7	67	33
Alcool en excès	15	— 4,7	34	66

Conclusion. — Ici encore, le bornéol réagit plus vite que l'isobornéol.

Remarque. — L'examen des poids et des pouvoirs rotatoires de chaque fraction montre qu'il ne s'est produit aucune isomérisation au cours de la réaction.

E. — *Préparation et constantes des éthers bornyliques et isobornyliques.*

En vue de comparer les éthers des 2 alcools, nous avons choisi, pour plus de généralité, un monoacide et un diacide de chaque série, grasse et aromatiqne : acides isovalérique, benzoïque, succinique, phtalique.

Pour certains de ces éthers, le bornéol ou l'isobornéol employé provenait du pinène d'Alep. Ces éthers contiennent donc, ainsi qu'on l'a vu, un peu de leur inverse optique et leur pouvoir rotatoire est trop faible d'environ 4 à 5 0/0.

Isovalérate de bornyle droit. — Cet éther a été préparé par chauffage direct du bornéol droit (essence d'Alep) avec un excès d'acide isovalérique à 140° pendant une dizaine d'heures.

Eb. = 151°-152° sous 26 mm.

$[\alpha]_{578} = +36°,7$ (1) $d_4^{18} = 0,9486$ $n_D^{18} = 1,4605$

R_M { Trouvé......... 68,75
Calculé......... 68,81

Isovalérate d'isobornyle gauche. — Cet éther a été préparé par action de l'anhydride isovalérique sur le dérivé sodé de l'isobornéol gauche (pinène d'Alep) :

Eb. = 142°-144° sous 18 mm.

$[\alpha]_{578} = -56°$ $d_4^{18} = 0,9523$ $n_D^{18} = 1,462$

R_M { Trouvé....... 68,71 Poids moléculaire. Calculé : 238
Calculé....... 68,81 Trouvé par saponification : 235

Benzoate de bornyle gauche. — M. Haller (2) donne pour ses constantes :

F = 25°,5 $[\alpha]_D = -44°,18$ (dans l'alcool)

Nous l'avons préparé par action à froid du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé d'un bornéol naturel gauche $[\alpha]_{578} = -39°$ (dans l'alcol C=0.05).

Masse cristalline F. = 24°,5 — 25°5 restant facilement en surfusion :

Eb. = 196°-197° (cor.) sous 18 mm.

$[\alpha]_{578} = -43°,3$ $d_4^{16} = 1,0543$ $n_D^{16} = 1,526$

R_M { Trouvé......... 75,10
Calculé......... 74,73

(1) Les pouvoirs rotatoires de tous ces éthers ont été mesurés dans l'alcool à la concentration de 0,05.

(2) A. Haller, *C. R.*, 1890, t. 109, p. 29.

Benzoate d'isobornyle gauche. — Préparé par action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé de l'isobornéol gauche (pinène d'Alep) :

$$\text{Eb.} = 185^\circ \text{ (cor.) sous 11 mm.}$$

$$[\alpha]_{578} = -78^\circ \qquad d_4^{16} = 1{,}057 \qquad n_D^{16} = 1{,}529$$

R_M	Trouvé....... 75,27	Poids moléculaire. Calculé :	258
	Calculé....... 74,73	Trouvé par saponification :	255

Succinate acide de bornyle droit. — M. Haller (1) donne pour cet éther les constantes suivantes :

$$F = 58^\circ \qquad [\alpha]_D = +35^\circ,4$$

Nous l'avons préparé en chauffant le bornéol droit (pinène d'Alep) avec de l'anhydride succinique.

Le produit brut fondait à 59-61°; par cristallisation dans l'alcool aqueux puis dans l'éther de pétrole, le point de fusion s'éleva à 61-62°. $[\alpha]_{578} = +35^\circ,7$.

Succinate acide d'isobornyle gauche. — Cet éther fut préparé par M. Minguin (2), qui l'étudia au point de vue cristallographique.

Nous l'avons obtenu par action de l'anhydride succinique sur l'isobornéol sodé (pinène d'Alep).

Le produit brut fondait à 55-60°. Après 3 cristallisations dans l'acide acétique aqueux, le point de fusion se fixa à 63°,5-64°,5. $[\alpha]_{578} = -54^\circ,7$.

Phtalates acides de bornyle et d'isobornyle. — Ces deux éthers ont été préparés, comme on l'a vu, à partir du pinène d'Alep.

Le phtalate d'isobornyle fond avec décomposition vers 167°. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{578} = -82^\circ$.

Le phtalate de bornyle fond à 164°,5-165°,5 (cor.). Son pouvoir rotatoire est : $[\alpha]_{578} = +56^\circ,7$

F. — *Vitesses de saponification.*

Mode opératoire. — On dissout 1/200 de molécule de l'éther à étudier dans le solvant choisi et on ajoute la quantité théorique de soude en solution dans le même solvant. On complète le volume à 50 cc. et on verse le liquide dans une fiole bouchée à l'émeri et placée dans un thermostat.

Dès que l'équilibre de température est atteint, on note l'heure (temps zéro) et on fait un prélèvement de 5 cc. qu'on titre avec un acide $n/20$ en présence de phénolphtaléine. Puis on fait de semblables prélèvements à des intervalles de temps convenables et on déduit la fraction saponifiée depuis le début de l'expérience :

(1) A. Haller, *C. R.*, 1889, t. 108, p. 410.
(2) Minguin, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 687.

Résultats :

Essais dans l'alcool à 75 0/0. Température 39°.

Isovalérate de bornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K (1)
0	9,65	0	—
3,5	8,45	12,4	0,420
8	7,45	22,8	0,383
23,5	5,28	45,3	0,365
31,8	4,50	53,3	0,373
46,8	3,55	63,2	0,380
70	2,80	71	0,362
103	2,00	79,2	0,385

Isovalérate d'isobornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,55	0	—
23	8,80	7,9	0,0388
46,5	8,20	14,1	0,0371
71	7,75	18,8	0,0343
104	7,10	25,6	0,0347
143	6,50	31,9	0,0344

Benzoate de bornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,60	0	—
3	7,40	23	1,03
6	6,12	36,2	0,99
22	2,95	69,3	1,07
31	2,35	75,5	1,04
45,5	1,80	81,2	0,99
95	0,95	90,1	1,00

Benzoate d'isobornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,40	0	—
22,5	8,35	11,2	0,0595
46	7,55	19,7	0,0567
94,5	6,08	35,3	0,0615
117	5,55	41	0,0631
190	4,80	48,9	0,0537
340	3,10	67	0,0636

(1) Les constantes ont été calculées d'après la formule des réactions bimoléculaires $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ en exprimant le temps en heures et la concentration en molécules par litre.

Phtalate de bornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,70	0	—
3	8,55	11,8	0,46
6	7,80	19,6	0,42
8,5	7,25	25,3	0,41
22	5,07	47,7	0,43
32	4,35	55,2	0,40
54	3,15	67,5	0,40
95	2,05	78,9	0,40

Phtalate d'isobornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,65	0	—
27	8,55	11,4	0,050
70	7,05	27	0,055
118	6,20	35,7	0,049
196	5,10	47,1	0,047
285	4,20	56,4	0,047
381	3,60	62,7	0,046

Essais dans l'eau. Température 39°.

Phtalate de bornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,70	0	—
3	8,40	13,4	0,53
6,5	7,30	24,7	0,52
20	4,40	54,6	0,62
30	3,40	64,9	0,64
70	1,95	80	0,58
101	1,55	84	0,51

Phtalate d'isobornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,60	0	—
45,5	8,85	7,8	0,019
70	8,32	13,4	0,023
118	7,65	20,3	0,022
195	6,60	31,2	0,024
286	5,60	41,6	0,026
382	5,35	44,2	0,022

Essais dans l'eau. Température 16°.

Succinate de bornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	8,80	0	—
1	5,70	35,2	6,18
1,5	4,85	45	6,17
2,5	3,75	57,4	6,12
5	2,43	72,4	5,96
24	0,65	92,6	5,94

Succinate d'isobornyle.

Durée en heures	Acide n/20 en cc.	0/0 saponifié	K
0	9,75	0	—
4	8,90	8,7	0,245
8	8,10	16,9	0,261
22	6,35	34,9	0,250
46	4,60	52,8	0,250
70	3,60	63,1	0,250
118	2,52	74,1	0,252
171	1,88	80,7	0,248

Nous donnons ci-dessous un tableau récapitulatif des valeurs trouvées pour les constantes de vitesses. Ce tableau comporte en plus les résultats obtenus dans l'alcool à 96 0/0 dont nous ne donnons pas le détail ici (1) :

Température	Solvant		de bornyle	d'isobornyle	Rapport
39°	Alcool à 96°.	Isovalérate	0,55	0,074	7,4
		Benzoate	1,8	0,17	10,5
		Phtalate	1	0,21	4,7
	Alcool à 75°.	Isovalérate	0,375	0,035	10,7
		Benzoate	1,02	0,061	17
		Phtalate	0,41	0,049	8,4
	Eau	Phtalate	0,57	0,0235	24
16°	Eau	Phtalate	0,102	0,0041	25
		Succinate	6,1	0,25	24

De ce tableau il résulte que :

1° La vitesse de saponification est beaucoup plus grande pour les éthers du bornéol que pour ceux de l'isobornéol, le rapport des vitesses variant de 4,5 à 25.

(1) Voir Peignier, *thèse de l'Université de Nancy.*

2° Ce rapport est plus grand dans l'eau que dans l'alcool à 75° et plus grand dans l'alcool à 75° que dans l'alcool à 96°.

3° Les constantes de vitesse, pour les 6 éthers étudiés sont plus grandes dans l'alcool à 96° que dans l'alcool à 75°, contrairement à ce que donnent l'isobutyrate et le benzoate d'éthyle. Pour ces deux éthers, la vitesse de saponification est en effet 4 fois plus grande dans l'alcool à 96°, et 1000 fois plus grande dans l'alcool à 20° que dans l'alcool absolu (1).

Constitution du bornéol et de l'isobornéol.

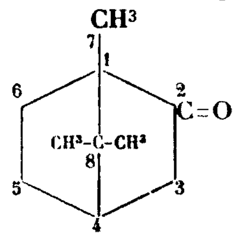
On admet généralement pour le bornéol et l'isobornéol une constitution dérivant de celle du camphre, les deux alcools présentant entre eux l'isomérie cis-trans.

Or, l'étude de l'isomérie cis-trans des cyclohexanols substitués (propyl —, cyclohexyl—cyclohexanols, menthols) nous a montré que, conformément à la théorie de l'empêchement stérique, 1° l'isomère cis domine de beaucoup dans le produit d'hydrogénation de la cétone correspondante; 2° l'isomère cis donne des réactions plus lentes que l'isomère trans.

Dans le cas présent, l'isobornéol se comporte donc comme l'isomère cis.

Mais ici, le cas est compliqué parce qu'il existe, non pas un, mais trois cycles dans la molécule.

Admettons avec M. Delépine (2), une formule du camphre dans laquelle les trois cycles sont dans trois plans différents : l'hexa-



gone forme 2 plans distincts, 1.2.3.4 et 1.6.5.4, et admet comme plan bissecteur le plan des carbones 7.1.8.4; le « pont » 1.8.4 est à l'extérieur du dièdre 1.2.3.4—1.6.5.4.

En passant du camphre à l'alcool, on peut situer OH par rapport au plan 1.2.3.4, soit du même côté que le pont (composé cis), soit de l'autre côté (composé trans). Un examen des modèles montre que, dans l'isomère cis, l'oxhydryle est mieux protégé que dans l'isomère trans. Avec une telle représentation, nous donnerons donc à l'isobornéol la formule dans laquelle l'oxhydrile et l'isopropyle sont en cis.

D'ailleurs, les densités et les indices des dérivés liquides étudiés (isovalérate et benzoate) sont un peu plus grands pour les éthers

(1) Cashmore, Mc Combie, Scarborough; *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 970.

(2) Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 1483.

isobornyliques que pour leurs isomères, ce qui entraîne pour les premiers une constitution plus ramassée, c'est-à-dire la constitution cis. (Règle de v. Auwers).

Résumé.

1° Le magnésien du chlorhydrate de pinène droit donne, par oxydation à basse température, un mélange à parties égales de bornéol droit et d'isobornéol gauche.

On peut séparer ces deux alcools par saponification fractionnée et cristallisations répétées des phtalates acides.

2° Le camphre droit, par hydrogénation au noir de platine en milieu acétique, donne un mélange de bornéol droit et d'isobornéol gauche contenant au moins 90 0/0 de ce dernier L'isobornéol se déshydrate ensuite et se transforme en hydrure de camphène $C^{10}H^{18}$.

3° Le platine devenu incapable d'hydrogéner le camphre peut réaliser facilement d'autres hydrogénations (pinène, menthone, phénol, oxyde de mésityle, etc...).

4° Le bornéol s'éthérifie plus vite que l'isobornéol, la différence étant surtout marquée quand on opère à basse température en présence d'un catalyseur. Les vitesses sont alors le dans rapport de 1 à 4.

5° Le bornéol décompose plus vite le magnésien du bromure d'éthyle que ne le fait l'isobornéol.

6° L'isovalérate, le benzoate, le succinate et le phtalate de bornyle se saponifient plus vite que leurs isomères de (5 à 25 fois plus vite suivant l'éther et les conditions expérimentales).

7° Tous ces faits trouvent une même interprétation en l'existence d'un empêchement stérique plus marqué pour l'isobornéol et ses éthers que pour leurs isomères.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 92. — Sur les proportions de cobalt contenues dans les organes des animaux; par MM. Gabriel BERTRAND et M. MACHEBŒUF.

(5.5.1926.)

Nous avons signalé, il y a peu de temps, la présence du cobalt, à côté du nickel, dans les organes de l'homme et des animaux (1). Depuis, nous avons évalué les proportions de ce métal en opérant de la manière suivante :

L'eau-mère, séparée après la précipitation du nickel par la diméthylglyoxime, est évaporée à sec et débarrassée, par chauffage au rouge sombre dans un four à moufle, du réactif organique et de l'ammoniac. Le résidu est redissous, à la température du bain-marie, dans l'acide chlorhydrique concentré; on évapore à sec; on reprend par l'eau et on amène la solution dans un petit tube calibré, avec l'eau de lavage, au volume total de 2 centimètres cubes. On ajoute alors $0^{cc},2$ de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 0/0 et 2 gouttes d'ammoniaque au 1/10; le liquide se colore immédiatement en

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 934.

jaune brunâtre s'il renferme $0^{mgr},1$ de cobalt, en jaunâtre faible, mais très net, s'il en contient $0^{mgr},01$.

Après une heure d'attente, car la coloration du début s'affaiblit dans les premiers moments (1), on compare la coloration avec celles d'une gamme réalisée à l'aide de solutions titrées de cobalt (2).

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus en opérant sur les mêmes échantillons d'organes que ceux dans lesquels nous avons dosé antérieurement le nickel. Les chiffres sont rapportés à la matière fraîche et, dans la plupart des cas, aussi à la matière sèche et aux cendres.

Nous avons tenu, après ces déterminations quantitatives, à vérifier par une nouvelle réaction que nous avions eu réellement à faire à du cobalt. Chacun des liquides colorés sur lesquels nous avons essayé cette vérification a été évaporé à sec ; le résidu a été passé au four à moufle et ramené, comme pour le dosage colorimétrique, à l'état de solution aqueuse de chlorure. On a ajouté une goutte d'ammoniaque, saturé de gaz sulfhydrique, bouché le tube et attendu 24 heures. Le précipité floculé a été recueilli alors sur un très petit filtre, lavé avec un peu d'eau renfermant une trace de sulfure d'ammonium, séché et brûlé, avec son filtre, dans une capsule de platine. On a capté les cendres avec une perle de borax fondu et chauffé au rouge, dans la flamme d'oxydation, jusqu'à dissolution complète : la perle est apparue avec sa coloration bleue caractéristique dans les cas où la proportion de cobalt a été suffisante, c'est-à-dire avec le foie, le pancréas et le rein de l'homme et des animaux, le thymus du veau, les plumes du dindon, la langoustine. Il ne s'agissait pas d'une trace de cuivre : celui-ci avait été complètement précipité par l'hydrogène sulfuré en solution chlorhydrique ; s'il en était resté, il aurait d'ailleurs été entraîné, dans la suite des séparations analytiques avec le sulfure de zinc. D'autre part, le cuivre ne donne, comme on sait, une perle bleue avec le borax, au feu d'oxydation, qu'après refroidissement ; à chaud, la perle est d'abord jaune, puis verte. Les nôtres étaient seulement d'un bleu plus pâle à chaud ; à froid, leur coloration était d'un beau bleu profond, dit bleu cobalt, moins clair que celui du cuivre.

En résumé, le cobalt accompagne le nickel dans les organes de l'homme et des animaux. Sauf dans quelques muscles, le tissu

(1) Après environ une demi-heure, la coloration ne change plus ; on la trouve égale à celle d'un mélange préparé depuis la veille.

(2) La réaction est encore visible avec $0^{mgr},002$ de cobalt dissous dans un cent. cube, surtout si l'on opère par comparaison avec un mélange exempt de métal. Avec seulement $0^{mgr},001$ de cobalt par cent. cube, il n'y a plus de coloration ou un léger virage perceptible au moment où tombe l'ammoniaque. Par suite de l'affaiblissement de la coloration durant les premiers instants, la sensibilité de la réaction, employée dans un but quantitatif, se trouve ramenée au minimum de $0^{mgr},005$ par cent. cube. A cette dilution, la faible coloration jaunâtre persistante est encore sûrement visible par comparaison avec un liquide sans cobalt.

Organes examinés	Poids frais	Co en millièmes de milligr. par kilogr.		
		d'org. frais	d'org. secs	de cendres
Mammifères :				
Homme : Foie	200 gr	250	910	12000
Pancréas	83	350	2000	27800
Rate	107	470	2610	43700
Rein	200	250	1300	20000
Cerveau	200	40	200	1900
Estomac	188	30	180	3000
Utérus	61,6	80	480	6700
Muscle	200	25	100	2100
Graisse	200	< 10	»	»
Taureau : Foie	200	200	600	12300
Pancréas	110	230	690	»
Testicule	252	12	80	»
Cerveau	200	40	180	1900
Muscle	200	< 10	»	»
Rein	300	66	320	5600
Sang	1000	10	50	200
Corne	200	35	40	»
Vache : Lait	1000	15	150	2000
Veau : Foie	200	100	400	7000
Thymus	160	470	2190	19500
Rein	142	110	690	8900
Muscle	200	10	»	»
Souris : 13 individus entiers (sauf tubes digestifs)	169,5	40	140	600
Oiseaux :				
Dindon : Foie	200	250	870	17000
Muscles	200	25	100	2000
Plumes	200	750	820	26800
Poule : Œuf, blanc	200	< 10	»	»
Œuf, jaune	200	15	30	740
Pigeon : Plumes	20	670	750	»

Organes examinés	Poids frais	Co en millièmes de milligr. par kilogr.		
		d'org. frais	d'org. secs	de cendres
Poissons :				
Merlan : entier (sauf tube digestif)....	355	28	140	1000
entier (— —)....	453	11	»	»
Eperlan : 26 individus entiers (sauf tubes digestifs)............	200	50	220	1600
Crustacés :				
Langoustine : 16 individus eutiers (sauf les carapaces).............	200	2000	8700	43500
Mollusques :				
Moule : 41 individus sans les valves..	220	136	710	6600
Gryphée : 24 — — ..	188	37	300	»
Tuniciers :				
Violet : 30 individus sans les manteaux..	223	224	1100	7500

adipeux et le blanc d'œuf (1), nous l'avons renoontré, dans tous les autres échantillons que nous avons examinés.

Contrairement à ce qui nous était apparu avant les évaluations quantitatives que nous publions aujourd'hui, il y a plus de cobalt que de nickel, ou du moins, nous avons trouvé plus du premier métal que du second. C'est l'inverse de ce qui avait été constaté chez les végétaux (2).

D'une manière générale, le mode de répartition du cobalt à travers les organes est approximativement parallèle à celui du nickel. Toutefois, il y a lieu d'attirer l'attention sur le cas du thymus qui, chez le veau, s'est montré particulièrement riche en cobalt.

Les résultats sur le nickel et le cobalt portent à 25, au moins, le nombre des éléments, métalloïdes et métaux, qui entrent dans la composition normale de la matière vivante.

(1) Probablement parce que la quantité absolue de métal contenue dans les prises d'essais de ces tissus n'atteignait pas la limite de sensibilité de la méthode de recherche.

(2) Gabriel Bertrand et M. Mokragnatz, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 458 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t 37, p. 554.

N° 93. — Influence de la réaction absolue du sol sur la formation et la composition de l'essence de sauge sclarée; par M. Henry DEEL et Mme Henry DEEL.

(3.5.1926)

Nos expériences ont porté sur des cultures de *Salvia sclarea* obtenues à partir de graines provenant de plantes déjà cultivées dans la région dont la germination et la plantation définitives ont été faites dans les mêmes conditions de façon à obtenir une plantation uniforme. Les cultures ont été faites dans le même sol agrologique dont la réaction absolue avait été uniformisée par une culture prolongée sans apport artificiel d'engrais. La plantation a été partagée en 7 lots, un servant de témoin et chacun des six autres recevant un apport artificiel différent. Les engrais sont ajoutés aux époques habituelles et les déterminations des P_H du sol faites au moment de la récolte. Les conclusions seront donc tirées des valeurs de P_H en fin de culture, c'est-à-dire au moment de la maturité des plantes.

Les formules d'engrais ont été choisies de façon à restituer exactement au sol les éléments fertilisants enlevés par la plantation.

Les formules employées correspondent aux valeurs suivantes :

FORMULE I.

Azote nitrique	7775
Acide phosphorique	118
Potasse	564

FORMULE II.

Azote ammoniacal	7775
Acide phosphorique	118
Potasse	564

FORMULE III.

Azote organique	7775
Acide phosphorique	118
Potasse	564

FORMULE IV.

Azote nitrique	3887
Azote ammoniacal	3888
Acide phosphorique	118
Potasse	564

FORMULE V.

Azote nitrique	3887
Azote organique	3888
Acide phosphorique	118
Potasse	564

FORMULE VI.

Azote ammoniacal	3887
Azote organique	3888
Acide phosphorique	118
Potasse	564

Les quantités sont exprimées en molécules grammes de N, P^2O^5, K^2O, par lia.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Rendement en plantes et en essence.

	Mélanges						
	I	II	III	IV	V	VI	Témoin
P_H du sol	2,972	4,652	7,800	5,305	6,813	8,038	5,800
Poids de plantes à l'Ha	**33738**	**45799**	4030	**36450**	12590	3840	20359
Poids d'essence à l'Ha	56,537	**71,904**	7,345	64,547	18,897	5,626	32,970
Essence 0/0 de plante	0,1676	0,1570	0,1855	0,1767	0,1501	0,1465	0,1620

Analyse de l'essence.

	Mélanges						
	I	II	III	IV	V	VI	Témoin
Densité à 15°	0,9020	0,8970	0,9028	0,8990	0,9040	0,8950	0,9000
Pouv. rotat.	—13°18	—18°40	—16°30	—14°38	—14°	0	—19°58
Indice de réfraction	1,4714	1,4757	1,4779	1,4762	1,4753	1,4975	1,4732
Indice d'acide	0,35	0,28	0,42	0,35	0,35	7	0,35
Éthers 0/0	31,85	**46,55**	25,97	46,06	30,89	**14,21**	31,85

L'examen de ces tableaux permet les conclusions suivantes :

I. Le P_H optimum est voisin de 4,5. Le rendement en plante et en essence diminue avec l'augmentation du P_H d'autant plus que celui-ci augmente davantage. Le rendement en plante et en essence diminue également avec la diminution du P_H.

II. Les variations du P_H sont sans grande influence sur le rendement en essence 0/0 de plante.

III. La valeur optima du P_H est également celle qui donne la proportion maxima d'éthers de l'essence.

Les variations du P_H semblent n'intervenir que sur le poids total de la récolte et sur la teneur de l'essence en éthers, ces deux phénomènes suivant une marche parallèle et ayant le même optimum de P_H. Il y a donc avantage tant au point de vue agricole qu'au point de vue industriel à cultiver la sauge sclarée dans un terrain dont le P_H est voisin du P_H optimum et d'éviter des apports d'engrais susceptibles de le modifier dans un sens contraire au but poursuivi.

(Travail du Laboratoire particulier des auteurs à Cannes, Alpes-Maritimes.)

N° 94. — Régulateur pour chauffage électrique; par M. Victor LOMBARD.

(27.4.1926.)

Dans nos recherches sur la perméabilité des métaux aux gaz, nous avons adopté, après différents essais, pour maintenir constante la température de notre four électrique, le régulateur à dilatation de mercure représenté à la figure 1 monté comme il est dit plus loin.

Dans ce régulateur, comme dans le régulateur à gaz de Schlœsing, le mercure agit en poussant une membrane de caoutchouc D.

Les bornes M et N sont reliées aux pôles d'une source électrique de courant continu de 2 à 4 volts par l'intermédiaire d'un relai qui permet en introduisant ou supprimant une résistance dans le circuit de chauffage du four de faire varier la puissance absorbée par ce dernier et par suite d'en modifier la température.

Par construction, lorsque le robinet R est ouvert, l'armature E appuie nettement sous l'action de G la membrane de caoutchouc D contre les bords de C.

Ce régulateur est sensible et bien plus fidèle que ceux où le courant d'un relai est commandé par un contact platine-mercure. Dans ces derniers, en effet, le mercure s'encrasse rapidement et, par suite, l'établissement ou la suppression du courant se fait irrégulièrement.

Le montage, lorsqu'on peut loger le réservoir A dans le four dont on veut régler la température et que la valeur de cette dernière ne dépasse pas le point d'ébullition du mercure, est connu. Il est représenté par le circuit en traits pleins de la figure 2 (le four φ étant le four dont on veut régler la température).

La manœuvre de l'appareil est la suivante (*fig.* 1). Pendant la période d'échauffement, on laisse le robinet R ouvert, la pointe P étant écartée de F. La température désirée une fois atteinte, on tourne la tige filetée H de façon à amener P au contact de F; le pont π est alors soulevé. On tourne ensuite en sens contraire cette même tige H d'un angle juste suffisant pour laisser retomber le pont π. Puis on ferme le robinet R.

Le fonctionnement se comprend aisément (*fig.* 2 et 1). Le pont π

abaissé, le courant de chauffage suit le chemin $\alpha\beta\gamma\delta\pi\varepsilon$. La température s'élevant, le mercure du réservoir se dilate et pousse par l'intermédiaire de la membrane de caoutchouc D l'armature E

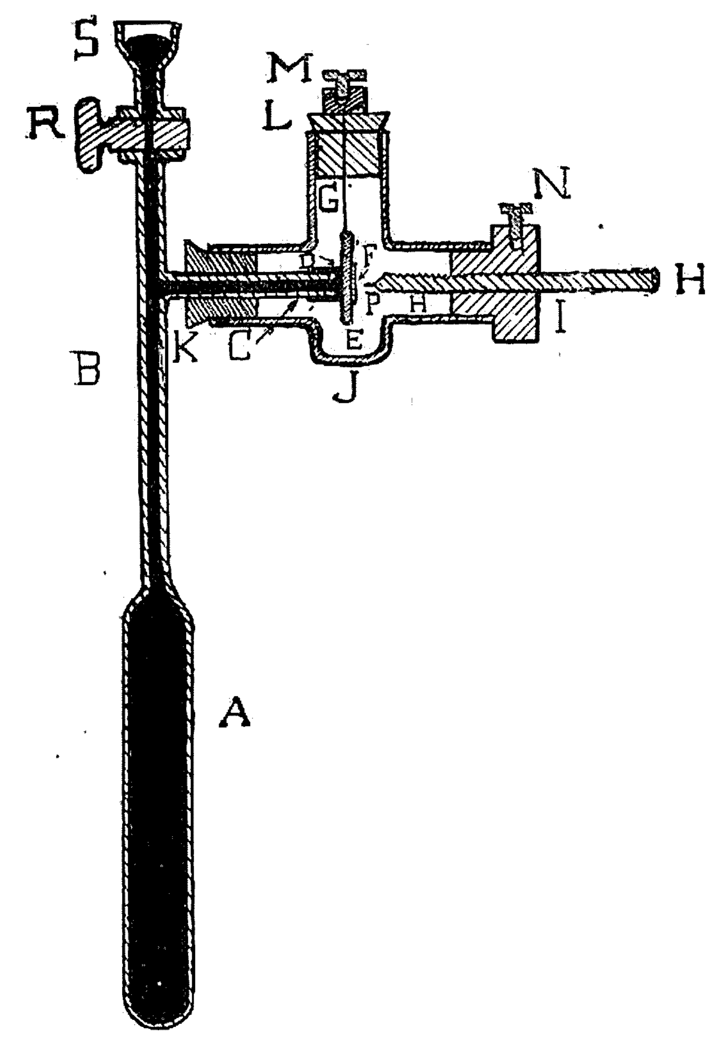


Fig. 1. — A, réservoir de mercure; B, C, tubes semi-capillaires; D, membrane en caoutchouc; E, armature acier; G, lame de ressort; F, lame platine soudée sur E; H, tige filetée laiton; I, masselote laiton taraudée laissant passer la tige H à frottement doux; J, tube en T (en verre); K, bouchon reliant solidement J à C; L, bouchon maintenant solidement en place la lame G; M, N, bornes électriques; P, pointe platine; R, robinet; S, trop plein.

contre P. Le pont π est alors soulevé ce qui introduit la résistance r dans le circuit du four. La température cessant bientôt de croître pour décroître, le mercure se contracte: par suite le contact F P cesse: le pont π retombe et le courant reprend son chemin primitif et ainsi de suite.

La valeur de r ne doit pas être trop grande. Les températures de régime atteintes par le four avec ou sans r dans le circuit doivent comprendre entre elles celle à laquelle on veut maintenir le four en l'encadrant d'aussi près que possible. Toutefois la valeur de r devra être suffisante pour que son introduction dans le circuit aux heures des plus hauts voltages du secteur amène la différence de potentiel aux bornes du four à une valeur inférieure à celle atteinte aux heures des plus bas voltages, le pont π étant abaissé (1).

Souvent, comme c'est le cas dans nos recherches, le montage, dont il vient d'être question, ne convient pas faute de place dans le four ou à cause de la température trop élevée à laquelle on veut porter ce dernier.

On peut alors adopter, comme nous l'avons fait, le montage représenté par l'ensemble de la figure 2.

Φ représente le four électrique dans lequel nous chauffons nos lames métalliques. Il est monté en parallèle entre les points α et γ avec un four auxiliaire φ de petites dimensions qui contient le régulateur.

Ce dernier actionnant le relai a règle la température du four auxiliaire et indirectement celle du four principal.

Le four auxiliaire est constitué par un cylindre de tôle recouvert d'une mince couche de toile d'amiante sur laquelle est enroulé un fil de nichrôme dont la résistance a été choisie de façon que la température atteinte par φ en court-circuit sur le secteur au moment des plus hauts voltages soit inférieure de quelques degrés au point d'ébullition du mercure.

Très imparfaitement protégé contre le refroidissement, ce four a

(1) On peut se faire une idée de la valeur limite à donner à r en remarquant que, lorsque le voltage s'abaisse ou s'élève aux bornes du secteur (sur lesquelles nous supposons notre four directement branché), tout se passe comme si, le voltage du secteur n'étant pas modifié, on introduisait, ou supprimait dans le circuit de notre four, extérieurement à lui, une résistance ρ.

En appelant :

- E, la valeur moyenne du voltage aux bornes du secteur;
- $E + e_M$, $E - e_m$, les valeurs extrêmes de ce voltage au cours de de la journée;
- ρ_M, ρ_m, les valeurs de ρ correspondant aux plus hauts et plus bas voltages;
- R, la résistance du four.

On pourra écrire :

$$\begin{cases} I_M = \dfrac{E + e_M}{R} = \dfrac{E}{R - \rho_M} \\[2ex] I_m = \dfrac{E - e_m}{R} = \dfrac{E}{R + \rho_m} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} \rho_M = R\,\dfrac{e_M}{E + e_M} \\[2ex] \rho_m = R\,\dfrac{e_m}{E - e_m} \end{cases}$$

La valeur de r sera égale au moins à la somme $\rho_m + \rho_M$ c'est-à-dire (en supposant $e_M = e_m$) à $2R\,\dfrac{e}{E - e}$.

une inertie calorifique faible. Sa température s'harmonise rapidement avec le voltage du secteur dont, par suite, le régulateur suit de très près les variations.

Pratiquement, avec un régulateur de 20 cc. de capacité environ, construit avec les moyens ordinaires du laboratoire, la température de φ est maintenue constante à 1° près au voisinage de 300° C. On peut donc admettre que pour φ tout se passe comme si, en l'absence de régulateur, il existait entre les points α et γ une différence de potentiel sensiblement constante. On conçoit qu'il doit en être de même pour le four Φ, malgré son inertie calorifique considérable (1),

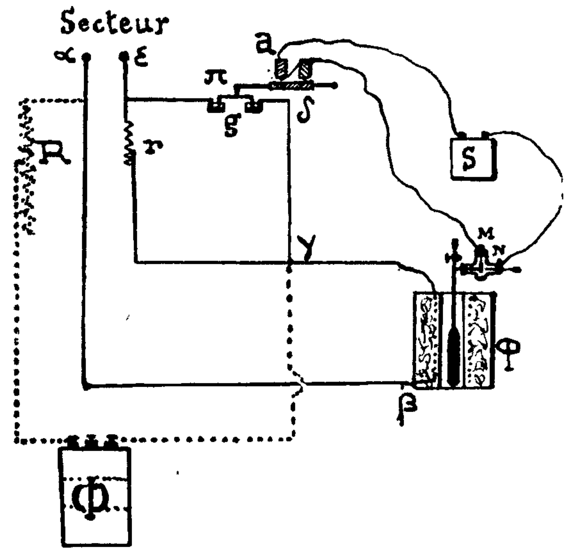


Fig. 2. — Φ, four principal; φ, four auxiliaire. R, rhéostat de réglage; r, résistance; S, source de courant continu de 2 à 4 volts; a, relai; π, pont métallique; g, godets à mercure.

le pont π étant fréquemment soulevé sous l'action du relai *a* (toutes les deux ou trois minutes en moyenne) et que par conséquent la température de Φ doit être sensiblement constante

Nous donnons ci-dessous un tableau où sont portées les valeurs des températures de notre four auxiliaire et de notre four principal relevées à différentes heures de la journée au cours d'une période d'une huitaine de jours, sans qu'on ait touché au régulateur.

Le courant arrivait et sortait par les bornes extrêmes de notre

(1) A cause de l'inertie calorifique de Φ, due à la couche épaisse d'isolant qui le préserve contre le refroidissement d'une part, et d'autre part à sa masse propre et à la masse du bloc métallique qu'il contient, nous avons rapidement renoncé à l'idée de loger le réservoir de notre régulateur dans l'enceinte isolante, en un point à température inférieure au P. E. du mercure : le fonctionnement du régulateur aurait été en effet trop en retard sur les variations de voltage du secteur.

four (la borne centrale est reliée au milieu de l'enroulement de R. N. C. 3 de Φ) et la valeur de la résistance R était nulle; c'est-à-dire que toute l'énergie disponible dans le circuit principal était absorbée par Φ :

Nombre d'heures écoulées depuis l'origine des observations	Températures extrêmes du four auxiliaire (degrés Cent.)	Températures du four principal (degrés Cent.)
0	299°5-300°	423°
25 heures	299,4-300	421
48 —	299,3-300	421
90 —	299,3-300	422
120 —	299,0-300	420
144 —	299,3-300	421
162 —	299,4-300	423
187 —	299,2-300	422
195 —	299,2-299,5	419

La variation la plus forte que nous avons observée dans les conditions précédentes a été de l'ordre de 10° C un jour de survoltage exceptionnel, alors que plusieurs fois sans régulateur nous avons constaté au cours d'une même journée des variations de 60, 80 et même 100° C.

Ou conçoit qu'avec un four moins résistant monté en série avec une résistance R non nulle, le réglage pour une température du même ordre serait meilleur, les petites variations de la f. é. m. moyenne entre les points α et γ se répartissant entre les bornes du four et celles de R. Bien souvent, faisant arriver le courant par la borne centrale de Φ et le faisant sortir par les deux bornes extrêmes, R ayant une valeur entre 3 et 6 ω, nous n'avons pas constaté de variation de température de l'ordre du degré pendant une journée entière, ceci 550 et 600° C.

Le montage en parallèle que nous avons adopté, a sur le montage en série d'un four auxiliaire (qui a été suggéré), l'avantage de consommer relativement peu d'énergie supplémentaire. Cette énergie n'augmente pas avec celle absorbée par le four principal ce qui permet d'employer un liquide comme corps dilatométrique.

Pour terminer nous signalerons qu'avec ce dispositif on peut amener assez aisément le four principal à telle valeur que l'on veut.

Après un réglage grossier au moyen de R, on modifie légèrement dans un sens ou dans l'autre la température du foyer auxiliaire. Avec un peu d'habitude on arrive au but proposé assez rapidement.

(Laboratoire d'Enseignement de chimie à la Sorbonne.)

LA PHOSPHORESCENCE DES SULFURES MÉTALLIQUES

Conférence faite devant la Section Strasbourg-Mulhouse de la Société chimique de France, le 27 février 1926 (1).

Par M. A. A. GUNTZ,

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy.

Tout ce qui touche au feu et à la lumière nous intéresse, car notre vie et notre civilisation en dépendent. Quand on parle du feu, on évoque la lumière mais qui dit lumière ne dit pas forcément feu.

Nous sommes cependant habitués à voir dans la lumière et la chaleur du foyer deux inséparables compagnons. Cette association devenue instinctive par une longue hérédité se trouve complètement contredite si à notre grande surprise un corps « froid » vient à émettre de la lumière. Un tel corps est *phosphorescent*.

La définition suivante précise le phénomène observé. Un système est phosphorescent ou mieux luminescent, lorsque le rayonnement qu'il émet à la température d'observation est supérieur au rayonnement simplement provoqué par l'effet thermique. Ce dernier est souvent dit rayonnement du corps noir ou rayonnement noir ce qui est d'ailleurs une association de mots quelque peu paradoxale; nous lui préférons l'expression de rayonnement thermique qui ne préjuge rien des qualités absorbantes du corps étudié.

Le phénomène ainsi défini (2) est très fréquent si on ne se limite pas au spectre visible, aux corps solides et à certaines causes d'excitation. Eveillant vivement la curiosité de tous, il a suscité un nombre considérable de travaux ; on en trouverait plus de deux mille qui en sont le témoignage probant mais parfois de valeurs diverses car les difficultés sont grandes et commencent dès la préparation des corps. De plus, si la discrimination entre les deux rayonnements est facile à la température ordinaire où le rayonnement thermique est nul ou très faible, il n'en est plus de

(1) Des expériences furent faites au cours de cette conférence.

(2) La définition précédente est habituellement limitée aux rayonnements électromagnétiques de toutes fréquences, rien n'empêche de l'étendre aux rayonnements corpusculaires.

même aux températures élevées où le rayonnement thermique et le rayonnement de luminescence peuvent avoir des intensités comparables. Tel est, par exemple, le cas de certains oxydes chauffés dont la lumière à pu être attribuée à ces deux modes de rayonnement.

Classement des diverses luminescences.

Parmi tous ces phénomènes l'usage a établi un classement basé le plus souvent sur la cause qui les provoque (c.-à-d. sur la nature de l'excitation), parfois sur les effets produits (c.-à-d. sur la nature de la lumière émise), enfin plus rarement sur la modification intérieure au système qui engendre la lumière.

Nous trouvons ainsi classés par la nature de l'excitation la photoluminescence, la triboluminescence, la radioluminescence, l'électroluminescence, la cathodoluminescence, la cristalloluminescence, la thermoluminescence. Par les effets : la fluorescence et la phosphorescence en lumière visible, en lumière invisible, ultra-violette et rayons X, rayons γ.

Toutes ces diverses luminescences sont loin d'être indépendantes les unes des autres, tout au contraire il faut chercher à les réduire entre elles, ainsi la cristalloluminescence peut se ramener à la triboluminescence, la thermoluminescence, à la phosphorescence, etc.

En rangeant certains de ces phénomènes sous la rubrique de chimie-luminescence, nous commençons un classement plus rationnel qui cherche à pénétrer dans l'intimité du phénomène.

Mais encore faut-il pouvoir donner les réactions chimiques que nous supposons à la base du phénomène sinon ce mode de classification malgré sa logique, risque de ne pouvoir être utilisé avec fruit.

PREMIER ESSAI DE THÉORIE « CHIMIQUE ».

Si je dis que sous l'action de la lumière un corps A se transforme eu B et que la photolumiuescence résulte de la transformation inverse de B en A à l'obscurité je ne crois pas avoir fait un progrès incontestable, tout au plus aurais-je exprimé ainsi la réversibilité du phénomène.

La luminescence du phosphore à l'air, type de chimie-luminescence, nous montre cependant qu'il est possible de s'engager dans cette voie et que cette étude sera fructueuse si l'on arrive, comme dans ce cas particulier, à disséquer les réactions qui se passent à l'intérieur du système luminescent. D'ailleurs pour toutes les réactions chimiques, la théorie radiochimique de M. Jean Perrin prévoit soit une émission, soit une absorption de lumière de fréquence définie et l'importance de cette théorie nous y fera revenir tout à l'heure.

Mais cette voie est-elle unique ? devons nous toujours chercher à trouver des formules à mettre à la place des lettres A et B.

Déjà en bioluminescence, nous sommes réduits à des généralités vagues où les noms mis sur les corps en réaction ne masquent guère que uotre ignorance.

Pour les autres luminescences, pourrai-je satisfaire votre légi-

time curiosité de chimistes à l'affût de réactions nouvelles? Je crains que non et je me demande même si la réponse que l'avenir nous apportera sera écrite sous la forme familière d'une réaction chimique moléculaire.

Une telle réaction n'est pas en effet obligatoirement à la base du phénomène. Les théories récentes de l'électrooptique demandent seulement qu'il y ait un déplacement accidentel d'électrons dans le système. Une réaction chimique peut en être une condition suffisante mais nullement nécessaire. Nous n'avons d'ailleurs pas besoin de cette généralité, il suffit que nous puissions envisager une transformation de A en B sans être obligé de limiter nos recherches à la découverte d'une réaction chimique proprement dite.

La connaissance de la transformation particulière aux sulfures phosphorescents serait bien utile pour faciliter l'exposé des résultats expérimentaux qui, si nous voulons les énumérer tous, amènent à une complication d'apparence inextricable. Ce chapitre de la chimie tourne à notre confusion car nous y voyons la recette, fille de l'empirisme, y tenir la première place.

Il est cependandaut possible, sans faire aucune théorie, de vous donner clairement pour les solides phosphorescents les résultats expérimentaux les plus importants. Avec leur aide, nous exposerons ensuite une théorie qui permettra de poursuivre plus avant.

Ces résultats, condensés en règles, sont maintenant classiques depuis les premiers travaux de Lecoq de Boisbaudran, Wiedemann, Verneuil, Urbain, Lenard, etc. Je puis donc en résumer les parties les plus connues et dont il existe une magistrale exposition dans la conférence de M. G. Urbain : *La phosphorescence et ses lois*, parue dans le *Bulletin* en 1910.

Règles générales.

1° Le corps pur n'est pas phosphorescent.

2° Cette pureté doit être rigoureuse et présente parfois de très grandes difficultés de réalisation.

3° Le corps pur ne devient phosphorescent que lorsqu'il dissout en solution solide une trace infime d'un métal lourd, par ex. Mn, Bi, Cu, certaines terres rares, ce métal sera appelé *phosphorogène* (Bruninghaus) ou *luminogène*, tandis que le corps pur oxyde, sulfure, etc. est le diluant.

4° La concentration en métal phosphorogène doit toujours être faible, par ex. 1/10.000 elle ne dépasse pas 1 0/0 sinon la luminescence cesse; il y a donc un optimum. (Loi de l'optimum; Urbain).

5° Le spectre se compose de bandes diffuses, rarement de raies et la nature de la luminescence est caractéristique du métal phosphogène, mais cette règle n'est exacte qu'en première approximation (le diluant exercera une influence qui ne permet pas, sauf le cas des terres rares, de diagnostiquer aussi facilement le luminogène par son spectre de phosphorescence que par le spectre d'émission thermique pur).

5° La luminescence due à un phosphorogène n'existe que dans

un certain intervalle de température. Elle s'annule pour deux températures extrêmes qui limitent ainsi un *domaine de température* où la luminescence présentera des maxima d'éclat et de durée.

6° La phosphorescence est modifiée par l'addition d'une tierce substance étrangère. Si celle-ci est un métal lourd de la famille des phosphorogènes, son émission propre peut se superposer, remplacer plus ou moins, annuler même celle du premier selon sa concentration.

Si la substance introduite est un métal léger, un métalloïde et en particulier si nous ajoutons un sel alcalin, chlorure, sulfate, carbonate, borate, etc. de Na, K, Mg, Li, Rb, on change l'aspect de la phosphorescence. On appelle addition fusible ce sel dont le rôle, certain, n'est pas nécessairement favorable; cela dépend de la propriété envisagée.

L'influence du diluant se fait donc sentir un peu dans le spectre, beaucoup dans le domaine de température; dans le diluant interviennent de plus les autres impuretés dont la présence est souvent involontaire.

Cela n'est évidemment pas pour simplifier le problème et ces variations dans le spectre de luminescence d'un phosphorogène enlèvent beaucoup d'intérêt à son emploi comme méthode d'analyse. Méthode par elle-même très sensible, et qui aurait pu s'étendre, sans ces inconvénients, en dehors du cas particulier des terres rares.

Remarque : Lorsqu'on parle de composés phosphorescents, par ex. de sulfures métalliques, on envisage le diluant alors que l'auteur principal de la luminescence semble être le phosphorogène, son spectre est bien influencé par le diluant mais c'est lui qui n'en reste pas moins le corps actif et il serait donc plus logique de commencer par lui.

Cette conception a l'avantage d'amener un rapprochement immédiat entre les luminescences des composés solides et celle des solutions de certaines substances organiques dans divers solvants.

Solutions solides de phosphorogène, solutions liquides de composés, sont régis par des règles analogues. Les résultats acquis dans l'une ou l'autre étude pourront donc se prêter main forte dans la construction d'une théorie générale.

L'usage de désigner un composé solide phosphorescent par le nom du diluant s'est cependant conservé pour deux raisons bien simples. La première est que cette désignation prête moins à la discussion et à la confusion car le diluant représente 99 0/0 en général du produit, tandis que le phosphorogène est souvent indéterminable, la deuxième est que les propriétés extérieures (autres que la luminescence) et qui conditionnent l'emploi pratique du composé dépendront surtout du diluant.

Je suivrai donc l'usage dans la revue descriptive des sulfures phosphorescents que je ferai tout à l'heure; mais pour bâtir la théorie qui nous guidera dans le dédale expérimental je partirai du luminogène, corps actif, qui mériterait d'être appelé le corps luminescent si cette dénomination ne devait pas donner lieu à des confusions.

Théorie de la luminescence.

Les récents progrès de la physique des radiations s'appuyent sur la théorie des quanta et la structure de l'atome selon Rutherford-Bohr. Ces deux théories vous sont déjà familières et ont été excellemment traitées dans ce *Bulletin* par MM. Lepape et D. Berthelot (1). Elles ont mis à la disposition du physicien un mécanisme assez simple d'émission lumineuse dont la généralité s'accroît tous les jours et que nous admettons à la base de l'émission de luminescence. Seule la cause qui met en branle le mécanisme peut changer. Rappelons-en seulement l'essentiel en m'excusant des simplifications que j'y introduirai de ce fait.

Hypothèse de Bohr. — Il y aura émission de lumière lorsqu'un électron se rapproche du centre d'attraction du groupement dont il fait partie. Il quitte pour cela une position extérieure pour en gagner une autre plus rapprochée de l'intérieur et il accomplit ce déplacement sous forme d'un saut brusque, car les seules places stables sont en nombre limité : ce sont les orbites stationnaires de Bohr, groupées en niveaux.

L'électron passe ainsi d'un niveau extérieur à un niveau plus profond et libère, sous forme d'énergie radiante, une certaine quantité d'énergie parfaitement définie par la variation d'énergie correspondante à ces deux niveaux.

La théorie des quanta dit que cette énergie W se transformera en énergie lumineuse selon l'équation :

$$W = h\nu$$

h étant la constante dite de Planck et ν la fréquence.

Cette émission, limitée au temps très court du saut sera donc discontinue vue à l'échelle de l'atome.

L'impression de continuité ne résulte que du grand nombre de ces émissions.

La fréquence est toujours la même si le niveau de départ et le niveau d'arrivée sont bien immuables. On a un rayonnement monochromatique dont l'émission représente un retour à la stabilité.

Il a fallu par conséquent que l'électron soit mis d'abord dans la position extérieure plus instable. Ce sera précisément le rôle de la cause génératrice de la luminescence. Elle fournira l'énergie nécessaire à ce passage de l'électron à un niveau potentiel plus élevé et nous ne voyons aucune difficulté à supposer que des déplacements électroniques de ce genre puissent être provoqués par les causes des plus diverses si celles-ci peuvent apporter avec elles une énergie élémentaire au moins égale à W. J'appellerai de telles actions : causes primaires d'excitation.

Le retour de l'électron peut être plus ou moins spontané ; une action étrangère peut intervenir pour le provoquer ou simplement le faciliter et sera aussi une cause de luminescence ; mais cause secondaire ou de déclanchement, elle ne doit pas être confondue

(1) Voir aussi Conférence de E. Bauer. *Société de Chimie Physique.*

avec la première qui est seule toujours nécessaire et qui seule fait intervenir des relations quantiques d'énergie.

Une comparaison simple : Je frotte une allumette, j'ai une émission de lumière dont le frottement est la cause évidemment apparente, la cause primaire est la réaction chimique qui a permis de préparer les éléments de la pâte phosphorée dont la combinaison exothermique a été déclanchée par notre geste.

Rien n'est donc plus simple en théorie et il semble qu'il suffise de poser la question pour la résoudre. En pratique ce n'est pas toujours aussi aisé.

Ainsi la chaleur dans la thermoluminescence est une cause secondaire mais elle peut être primaire dans la luminescence à haute température de certains oxydes; on peut de même se demander si les chocs dans la triboluminescence sont toujours une cause primaire.

Photoluminescence et effet photoélectrique. — Un cas particulièrement intéressant est celui de la photoluminescence. Ici le déplacement est provoqué par l'action d'une radiation venue de l'extérieur (agissant tantôt comme cause primaire ou secondaire) et nous pouvons saisir sur le vif ce phénomène grâce à la découverte de l'effet photoélectrique qui apporte à ces théories un très grand soutien.

L'effet photoélectrique est la manifestation perceptible à l'extérieur d'un de ces déplacements électroniques. L'absorption d'une certaine quantité de lumière provoque la sortie de l'électron d'un niveau. Il y a d'assez grosses difficultés pour admettre que l'absorption procède aussi par quanta, c.-à-d. par emprunt brusque à la radiation incidente de la quantité W nécessaire. Mais le fait expérimental nous suffit actuellement. Il montre qu'un électron est expulsable et se manifeste à l'extérieur avec une énergie cinétique donnée par la relation photoélectrique d'Einstein :

$$h\nu = W + \frac{1}{2} mv^2 \quad (1)$$

L'intérêt de cette équation est de montrer que quelle que soit l'énergie de la radiation incidente il faut que la fréquence en soit au moins supérieure à $\frac{W}{h}$.

Les modèles de l'atome nous montrent autour d'un noyau central positif une succession d'anneaux électroniques, orbites stationnaires de Bohr, groupés en niveaux sous les lettres K, L, M; K étant le niveau le plus profond pour lequel le travail d'arrachement W est de beaucoup le plus grand. Si la fréquence ν de la lumière incidente est assez grande pour que $h\nu$ dépasse la valeur W_n, correspond à un niveau il y a absorption et expulsion de l'électron suivant l'équation ci-dessus.

(1) Une lumière de grande fréquence est donc capable d'expulser l'électron de tous les niveaux dont le W est inférieur à $h\nu$, mais parmi ces niveaux la probabilité d'absorption (et d'expulsion consécutive) est la plus forte pour le niveau dont le W a la plus grande valeur.

Une lumière de très grande fréquence agira donc surtout sur le niveau K, l'électron expulsé tendra à revenir à ce niveau mais il y sera habituellement précédé par un électron d'un niveau plus extérieur L par ex. qui s'empresse de prendre la place vacante.

A son tour la place vacante en L sera prise par un électron plus extérieur et de proche en proche.

C'est le niveau le plus externe qui sera finalement privé d'un électron. Tous ces sauts s'accompagnent d'émissions qui sont par conséquent des émissions de luminescence. Cette luminescence ou fluorescence dite atomique se passe à l'intérieur de l'atome et bénéficie de ce fait de caractères bien distinctifs. L'émission ne sera pas influencée ni dans sa qualité, ni dans sa durée par les atomes voisins combinés ou non avec l'atome fluorescent. Indépendante de la température, de la concentration, l'émission composée de raies fines reste bien définie et définit à son tour, parfaitement, l'atome qui émet.

Elle prend donc un intérêt de premier ordre pour l'analyse chimique : c'est la spectrographie aux rayons X qui pour ses débuts a déjà à son actif plusieurs coups de maître.

Laissons cependant de côté, malgré leur intérêt évident dans une systématique générale, toutes ces fluorescences dues à des sauts de l'électron à l'intérieur de l'atome (1) et ne gardons que celles provenant du niveau le plus extérieur qui a perdu un électron soit par effet photoélectrique direct, soit par suite de la permutation qui remplace l'électron expulsé d'un niveau plus profond par un électron externe.

Nous posons que c'est le retour de l'électron expulsé qui va donner lieu à la luminescence avec tous ses caractères, c'est la *théorie photoélectrique de la luminescence* (Lenard et Sam Sealand).

Commençons par situer l'un par rapport à l'autre, l'électron et son niveau.

1er *cas.* — L'électron se fixe sur une dernière orbite extérieure, habituellement vide mais restant en relations quantiques avec les autres selon les vues de Bohr; l'atome ainsi excité est dit en état de Bohr.

Si l'atome fait partie d'un édifice moléculaire on peut aussi assimiler à ce premier cas celui de l'électron qui se place sur un niveau correspondant à l'ensemble moléculaire. Nous aurons alors une molécule excitée.

2e *cas.* — L'électron se détache totalement de l'atome ou de la molécule et reste libre dans le milieu environnant.

Il y a ionisation de l'atome ou de la molécule.

3e *cas.* — L'électron détaché se fixe daus un niveau extérieur correspondant à un atome ou molécule voisine.

(1) Dans le même ordre d'idées, nous mentionnerons seulement les fluorescences intranucléaires auxquelles, selon une théorie de M. J. Perrin, on peut rattacher les phénomènes radioactifs.

Voyons les premières conséquences de nos hypothèses :

1° *Spectre de luminescence.* — Sa fréquence est donnée par l'énergie disponible au retour, au plus égale à celle donnée par l'absorption de la radiation incidente car l'électron ne peut que perdre de sa vitesse V (1). C'est la loi de Stokes, la réfrangibilité de la lumière de fluorescence est moindre que celle de la lumière excitatrice.

2° *Influence de la concentration.* — Le phénomène expérimental de l'optimum nous oblige à admettre que les atomes du phosphorogène se gênent mutuellement lorsque leur concentration est trop forte. Selon l'expression de M. J. Perrin ils exercent alors les uns sur les autres un effet de protection.

Le voisinage de molécules de même espèce agit soit en gênant le passage de la molécule absorbante à l'état excité ou ionisé, soit en empêchant l'émission de lumière lors du retour à l'état normal.

Pour un quanta absorbé il y a donc moins d'un quanta rendu (2), soit K le rendement qui est lui-même égal au produit d'un rendement K_1, au départ de l'électron et d'un rendement K_2 à l'arrivée.

Pour expliquer l'influence de la viscosité et de la température du milieu nous allons aussi admettre, avec M. J. Perrin, que la simple action de distance ou de concentration des molécules n'est pas le facteur uniquement déterminant mais que la probabilité de chocs entre molécules intervient (3), plus exactement il s'agit pour deux molécules de se trouver, par le hasard de la diffusion, à une certaine distance inférieure à un certain rayon de protection. Cette probabilité augmente bien entendu avec la concentration mais aussi avec la mobilité des molécules.

Le rendement sera fonction décroissante de la concentration de la température et de la fluidité du milieu diluant.

Quant au rayon de protection, il n'est pas illogique de supposer que l'atome ou la molécule simplement excité selon le 1er cas auront

(1) Si sa vitesse est suffisante l'électron peut détacher des atomes rencontrés de nouveaux électrons-secondes (*Cf.*, P. Auger). Un quantum de haute fréquence est ainsi capable de provoquer le départ de plusieurs électrons et il n'y est plus nécessaire que l'électron primaire soit détaché du groupement phosphorogène. Des rayons X absorbés dans un niveau K ou L du diluant, provoquent la luminescence du phosphorogène.

D'après Lenard, le même phénomène d'ionisation secondaire peut avoir lieu au retour de l'électron si celui-ci quitte l'atome où s'il était fixé avec une vitesse suffisante.

(2) Sous la réserve que le quantum d'excitation n'ait pas donné à l'électron une vitesse assez grande pour en faire un rayon cathodique ionisant à son tour.

(3) On peut facilement concevoir comment du choc peut résulter le retour à l'état normal de la molécule excitée sans émission. En effet, le mécanisme de l'émission thermique admet que du choc de deux atomes normaux l'un deux puisse passer en un état de Bohr avec emprunt de l'énergie nécessaire à l'énergie cinétique.

Si l'on admet aussi la réciproque, un choc dit de 2e espèce (Frank) peut répartir un quantum absorbé sous forme d'énergie cinétique entre les deux atomes et il n'y aura pas de rayonnement.

des rayons de protection plus petits que dans le 3e cas, où le déplacement électronique « extra muros » rend l'ensemble plus sensible (1).

Le retour de l'électron s'accompagne d'une émission; cette émission est brusque et de durée courte, pour réaliser, par conséquent, une phosphorescence de quelque durée nous sommes obligés d'admettre que les molécules luminogènes ont une certaine durée de vie moyenne; elles reviennent à l'état normal en lançant leur petit éclat lumineux dont le grand nombre seul explique l'apparente continuité.

Cette durée moyenne n'est pas une constante, c'est là un fait expérimental immédiat. L'hypothèse la plus simple est de la faire dépendre des mêmes facteurs que le rendement : température, concentration, agiront donc de concert pour la raccourcir. Elle pourra varier entre d'énormes limites (10^{10}) et le 1er, 2e ou 3e cas se distinguent par la rapidité, plus ou moins grande, de l'électron à réintégrer son gîte. En particulier dans le 3e cas il faut que l'électron se détache d'abord de l'atome qui l'a capté et la probabilité de ce départ spontané est assez faible. Nous verrons plus tard que certaines causes l'accélèrent notablement.

3° *Loi de Knoblauch.* — Cette loi expérimentale établit une proportionnalité entre les intensités de la lumière excitatrice et de la lumière émise. Nous la retrouvons en admettant que le nombre de quanta émis est relié par le rendement R au nombre de quanta absorbé lui-même proportionnel à l'intensité incidente et au nombre de molécules normales absorbantes.

Si la durée moyenne de vie est très courte un équilibre s'établit aussitôt entre les molécules qui passent à l'état de Bohr et celles qui retournent à l'état normal et leur nombre restant très petit vis-à-vis de celui des molécules normales, donné par c, il y a donc proportionnalité entre l'intensité de la fluorescence et l'intensité de la lumière excitatrice iucidente ; à des coefficients près nous avons :

$$E = IcR$$

4° *Loi de l'optimum de concentration* (Urbain). — Rassemblant les coefficients de calcul avec R nous écrirons :

$$E = Ic\Phi$$

(1) Un exemple qui paraît instructif à cet égard est donné par les sels d'uranyle.

Le groupement UO^2 semble être la molécule luminogène — et il conserve même dans les métaux son individualité. Chimiquement il a une forte personnalité et se comporte comme un élément. Les déplacements qui se produiront dans son intérieur ne seront que peu influencés par les molécules voisines semblables. Cependant leur action n'est pas négligeable, car à l'état très concentré UO^2 n'est pas fluorescent. Les sels doubles, où les radicaux UO^2 sont plus distants, sont aussi plus luminescents. Le nitrate d'uranyle sel solide hydraté et fluorescent donne, par fusion, un liquide non luminescent à qui la dilution rend ses propriétés. De même certaines molécules organiques gardent leur fluorescence à l'état très concentré solide, la perdent par fusion et la reprennent par dilution dans un solvant.

Introduisant ainsi le pouvoir fluorescent Φ (J. Perrin) relié au rendement et plus directement accessible par l'expérience (2), Φ suit les fluctuations du rendement qui décroît avec la concentration.

Le calcul des probabilités amène M. F. Perrin à donner à la fonction Φ la forme décroissante d'une exponentielle :

$$\Phi = \Phi_0 \, e^{-kc}$$

remplaçant dans la première équation nous avons :

$$E = I\Phi_0 c e^{-kc} \quad (1)$$

fonction représentant un maximum pour la concentration $Cm = \frac{1}{k}$.

Etant donné l'importance pratique de cette notion d'optimum il est nécessaire de la développer davantage.

Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption que le luminogène fait subir à la lumière incidente et à la lumière émise. Nous avons admis implicitement que nous opérions avec une couche infiniment mince ($d = o$) ce qui n'est justement pas le cas habituel de la pratique.

Un calcul plus approché corrige doue notre premier résultat et donne $Cm = \frac{1}{k + \alpha d}$ d'où $Cm = O$ pour une grande épaisseur; *l'optimum s'évanouit aux grandes dilutions.* Nous avons négligé aussi l'absorption propre du diluant, le problème se complique encore si ce dernier est un milieu trouble, une poudre par ex.

L'outil mathématique devenant alors d'un maniement laborieux il suffit de remarquer que l'absorption a pour effet, dans chaque cas, de limiter l'épaisseur d à une valeur bien déterminée assez faible, au delà de laquelle le diluant ne laisse plus passer de lumière. Nous retrouverons donc pratiquement un optimum bien caractérisé; en particulier avec les rayons cathodiques dont la pénétration est très faible Cm à sa valeur maximum.

Si maintenant nous insolons un corps phosphorescent où la durée de vie moyenne du phosphorogène excité est assez grande, le nombre de molécules normales diminue d'une façon notable; la loi de Knoblauch ne se vérifie pas car la lumière n'agit plus que sur un maigre restant de molécules non excités.

Tout ce qui diminue la durée de vie moyenne contribue à augmenter la concentration c réelle des molécules absorbantes. Il résulte, d'expériences de MM. J. et F. Perrin, que la concentration diminue la durée de vie moyenne, mais l'effet de la température et aussi de la rigidité mécanique ou électrique du milieu est bien plus considérable.

La *thermoluminescence* qui se produit lorsqu'on chauffe un produit excité au préalable révèle cette variation de la vie moyenne. La chaleur agit ici comme cause secondaire en permettant aux

(1) Ce rendement a fait l'objet de mesures sur divers sulfures par Schmieder, élève de Lenard. Dans les cas favorables il atteint 80 0/0. Le calcul est assez compliqué.

électrons de retourner à leur atome en nombre beaucoup plus considérable.

La thermoluminescence est donc d'autant plus vive que la diminution de la vie moyenne est plus grande au cours de l'échauffement. L'excitation suivant le troisième cas est particulièrement favorable à une grande influence du milieu et les sulfures phosphorescents dont la persistance est parfois très grande, se prêtent à de remarquables expériences de thermoluminescence.

En reprenant notre formule (1), *c*, concentration des molécules réellement absorbantes, sera fonction rapidement croissante de T et admettra finalement les mêmes variables que le pouvoir fluorescent mais agissant en sens inverse; sans qu'il soit donc nécessaire de préciser leurs formes exactes, l'existence d'optima de fluorescence résultera du conflit entre les deux fonctions c et Φ.

Un raisonnement calqué sur celui de l'optimum de concentration nous conduit à l'*optimum de température* parfaitement visible lorsque la durée de vie moyenne atteint des valeurs suffisamment grandes aux basses températures.

Il en serait de même pour la rigidité du milieu au moins dans certains cas.

Quoi qu'il en soit, et c'est sur cette remarque que je voudrais terminer cet exposé un peu abstrait, il ne faut pas perdre de vue que nos optima ont été obtenus en ne considérant qu'une variable à la fois et que leurs positions dépendent donc des autres variables.

Sulfures phosphorescents.

Les sulfures phosphorescents représentent, parce que plus étudiés, le type des solutions solides photoluminescentes.

Les oxydes et les séléniures jouissent de propriétés semblables, mais la qualité de persistance reste plus développée dans les sulfures et justifie l'intérêt plus grand qu'il suscitent. Les autres solutions solides ont été l'objet des recherches beaucoup moins approfondies, mais au fur et à mesure des progrès de nos connaissances les exceptions qu'elles semblent parfois présenter s'évanouissent.

Lenard et ses collaborateurs ont apporté une contribution exceptionnelle à l'étude des sulfures. En plus des règles générales que nous avons déjà résumées, voici les résultats qui leur sont plus particuliers.

Bandes d'émission. — Un même phosphorogène peut donner un spectre complexe où l'on reconnaît plusieurs bandes, quatre au plus que Lenard désigne suivant leur importance relative par les lettres $\alpha.\beta.\gamma.\delta$. Elles ne sont pas limitées au spectre visible. Ainsi Pauli a trouvé des bandes d'émission dans l'infra-rouge et l'ultraviolet.

Les bandes sont indépendantes les unes des autres à tous point de vue, tant et si bien que l'on pourrait les attribuer à des phosphorogèues différents.

Lenard les rattache aux différentes valences de l'atome luminogène, par ex. Cu à l'état cuivreux ou cuivrique n'a pas le même champ de force. Il est naturel qu'une bande prédomine : c'est celle

qui correspond à la liaison chimiquement la plus normale dans les conditions du milieu.

Bandes d'excitation. — On a également un spectre d'excitation qui semble participer à la fois du spectre d'absorption du diluant et du phosphorogène.

On y trouve des régions privilégiées où la phosphorescence provoquée est plus persistante, ce sont les bandes d'excitation proprement dites, quatre au plus que Lenard désigne sous les lettres d^1, d^2, d^3, d^4 raugées par fréquences croissantes.

Chaque bande d'émission peut avoir ses quatre bandes d'excitation, en théorie tout au moins, car la complication qui résulterait de la présence réelle et simultanée de 16 bandes à contours mal définis serait décourageante, mais, soit que nos moyens d'investigation soient insuffisamment précis ou sensibles, soit que ces bandes soient réellement absentes, on ne les caractérise que partiellement; de plus ces bandes ne sont pas obligatoirement dans le spectre habituel visible et ultra-violet.

A côté des bandes d'excitation proprement dites où la phosphorence est persistante il y a une bande plus étalée désignée par la lettre *m* (abréviation de momentanée) et qui correspond à une phosphorescence de durée nettement plus courte (processus *m*), enfin l'ultra-violet extrême donne une phosphorescence de durée intermédiaire dite *u* (processus *u*).

Nomenclature. — Pour désigner complètement et sans ambiguïté un sulfure « un phosphore », suivant son expression, Lenard nomme d'abord le métal de base du diluant, puis le luminogène, ensuite la bande d'émission (α, β, γ, δ) suivie de la bande d'excitation intéressée (d^1, d^2, d^3), enfin la formule de l'addition fusible, souvent réduite au symbole du métal alcalin, termine le tout.

Ainsi $CaBi\alpha d_1Na^2B^4O^7$ représente du sulfure de calcium à phosphorogène bismuth, avec addition fusible de borax où la bande principale α est excitée par d_1. Simpliliée cette expression se réduit à CaBiNa et la dose optima est dite dose normale N. Celle-ci est toujours très faible et reste comprise entre 1/100.000 et 1/1000 au plus.

Voici (*fig.* 1), emprunté aux publications de Lenard et de ses élèves, un tableau qui est loin d'être complet puisque nous pouvons envisager toutes les combinaisons des diluants Ba, Sr, Ca, Zn avec de nombreux luminogènes dont, en ne donnant que les plus certains, nous citerons Cu, Bi, Mn, Sb, Ag, Fe, Ur et des terres rares comme le samarium.

Les bandes d'émission y sont représentées ombrées, elles se placent toujours du côté des grandes longueurs d'onde par rapport aux zones d'excitation correspondantes. Ceci est conforme à la loi de Stokes. Parfois cependant les bandes α et d_1 empiètent l'une sur l'autre.

Ces petits écarts s'expliquent facilement en admettant avec Einstein que l'électron emprunte de l'énergie au mouvement d'agitation thermique des molécules voisines, et ces divergences ne contredisent pas d'ailleurs la loi précédente si on en limite la véri-

fication aux centres de gravité de ces bandes. Ex. : CaSi αd. (Buchem.)

En première approximation ni la température (1) ni la concentration du luminogène, ni la composition et la proportion des additions fusibles n'ont d'influence sur la position spectrale de toutes ces bandes, par contre leurs intensités relatives sont considérablement modifiées par tous ces facteurs.

Nous retrouvons ici les optima dont nous avons déjà parlé d'une

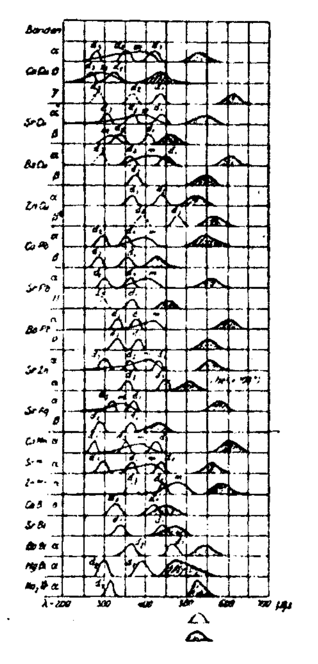


Fig. 1.

façon générale. En particulier les phosphorescences persistantes présentent une grande sensibilité aux variations thermiques et possèdent un domaine de température dont on peut facilement atteindre les deux extrémités.

Optimum de température. — La phosphorescence ne subsiste qu'entre deux limites de température qui sont assez différentes d'un composé, d'une bande à l'autre, et sur lesquelles agissent toutes les variables dont nous avons déjà fait état. Nous disons qu'une bande d'émission est chaude si son domaine de température est en moyenne au-dessus de la température ordinaire, et qu'elle est froide dans le cas contraire. Citons comme

(1) A très basse température les bandes se rétrécissent mais ne se résolvent pas en raies quoique l'agitation thermique diminue beaucoup. Il est donc nécessaire d'admettre qu'indépendamment de l'agitation thermique W ou V peuvent osciller entre certaines valeurs.

exemples de bandes chaudes CaBiβ, qui existe jusqu'à 500°, SrMnγ de 200 à 300°, de bandes froides ZnSCuBi qui est intense dans l'air liquide et disparaît à la température ordinaire (Tomaschek).

L'existence de ces domaines de température est facile à mettre en évidence et se prête à des expériences démonstratives. Ils ont de plus une grande importance pratique.

Application de la théorie générale au cas particulier des sulfures.

La première question qui se pose est la suivante : Quelle est la constitution de la molécule luminogène à laquelle nous allons attribuer la luminescence?

L'existence d'un optimum pour des doses très faibles nous a montré que les molécules luminogènes influent fortement les unes sur les autres et comme nous ne pouvons leur accorder une grande mobilité dans un corps solide la sphère d'influence doit être très grande. Si de plus, lorsque toute luminescence cesse nous supposons que les molécules sont alors venues en contact, elles doivent être fort volumineuses.

Or, il semble que dans ces corps cristallisés l'existence d'une molécule en tant qu'individualité définie soit compromise à la suite des récentes découvertes sur la structure cristalline.

D'après ces travaux ce sont les atomes et non les molécules qui occupent les nœuds du réseau dans des composés binaires. Si nous admettons donc que dans un sulfure ZnS par ex. l'atome luminogène Ca y prend place au même titre qu'un atome de zinc il voisinera avec huit atomes de soufre comme l'atome qu'il remplace.

Ces atomes de soufre équivalents entre eux sont chacun soumis à des liaisons de nature différente S-Cu et S-Zn, ils forment autour de Cu une ceinture d'atomes ayant des liaisons dissymétriques, dissymétrie qui s'estompe au fur et à mesure que nous nous éloignons de l'atome luminogène perturbateur. Si nous rassemblons, dans une sorte de molécule, tous ces atomes qui ressentent la présence voisine du luminogène nous pouvons concilier les résultats donnés par la nouvelle théorie cristalline et la notion de molécule luminogène, molécule bien vague d'ailleurs où, telle une araignée au milieu de sa toile, l'atome luminogène capte les ondes lumineuses.

Une nouvelle difficulté surgit :

L'analyse aux rayons X a conduit Bragg à placer aux nœuds non l'atome neutre mais l'ion, ce qui pour le cuivre dans ZnS nous donne Cu^{++} porteur de deux charges et l'on ne voit pas comment cet atome ainsi positivement chargé peut perdre un électron sous l'influence d'une radiation de potentiel équivalent seulement à quelques volts.

On peut tourner l'obstacle en reportant sur l'atome opposé, électronégatif, soufre par ex., le soin de satisfaire à l'effet photoélectrique. C'est la conception de Butmann, L. Meyer, Dauvillier; elle inverse le mécanisme de Lenard mais ne modifie pas les conclusions que nous avons tiré de ce dernier auquel on peut d'ail

leurs revenir. Il n'est pas en effet absolument certain que la molécule de sulfure luminogène non isomorphe s'interpose nécessairement dans le réseau cristallin au point d'y perdre son individualité (1).

On peut, par exemple, la faire rentrer dans un anion complexe où elle porterait une charge négative ou encore la regarder comme un granule colloïdal absorbant un grand nombre de molécules du diluant. Cette théorie colloïdale peut être développée assez loin (action peptisante des additions fusibles) elle se rapproche beaucoup de celle de Lenard qui parle de « centres luminogènes » de masse moléculaire très élevée et s'oppose à celle de la solution solide, c'est-à-dire homogène jusqu'à la molécule.

L'incertitude où nous trouvons donc sur l'état du luminogène ne permet pas de préciser les déplacements électroniques auxquels nous attribuons la luminescence, mais les hypothèses que nous avons développées et basées sur la position respective de l'atome et de l'électron gardent leur valeur.

Ainsi le processus *m* dérive du 2e cas où l'électron libre se tient au voisinage du luminogène.

Le processus *u* en est une variante où par suite de la plus grande vitesse acquise par l'électron au départ en vertu de la relation d'Einstein ce dernier s'éloigne davantage dans le diluant et retourne à son « centre » au bout d'un temps moyen plus grand que dans le processus *m*.

Le processus *d* (bandes persistantes) correspond au 3e cas, ionisation suivie de la captation de l'électron dans le voisinage. La probabilité du retour, beaucoup plus faible dans ce dernier cas, est fortement influencée par l'agitation thermique.

Quant au 1er cas où l'électron reste sous l'influence directe de l'atome nous ne le trouvons pas réalisé par la lumière mais par les rayons α ou les chocs qui ne provoquent que des phosphorescences excessivement brèves.

On a fait quelques tentatives pour relier entre elles les longueurs d'onde moyennes des bandes d'émission et d'excitation dans des formules analogues à celle des séries spectrales (F. Schmidt-Nichols), formules qui sont en parfait accord avec les schémas atomiques de Bohr.

Les faits expérimentaux s'ordonnent donc aisément, et certaines conséquences de ces hypothèses se vérifient, ainsi l'apparition d'une certaine conductibilité électrique dans les sulfures insolés confirme la présence d'électrons libres que l'on peut aussi mettre en évidence dans l'air environnant.

C'est d'ailleurs cet effet photoélectrique des sulfures, découvert par Lenard, qui a servi de point de départ expérimental à la théorie que nous avons admise et qui explique aussi les résultats obtenus

(1) L'examen de la poudre cristalline ($ZnS.Cu$) par rœntgenographie a montré qu'il existait une certaine déformation du réseau normal de la wurtzite qui pourrait être attribuée à la présence d'inclusions luminogènes. (A Schleede.)

sous l'action d'un champ électrique (Gudden et Pohl) et sous l'action d'un champ magnétique variable (C. Gutton, E. Rupp).

On peut donc dire que la théorie photoélectrique est celle qui actuellement s'accorde avec le plus grand nombre de faits et qui facilite le plus l'étude des sulfures.

Préparation des sulfures.

Les difficultés reprennent lorsqu'il s'agit de réaliser le corps, c'est-à-dire quand la parole passe complètement au chimiste. On a, en effet, toutes les peines du monde à obtenir des produits purs capables de donner des diluants répondant aux conditions voulues, c'est-à-dire exempts de métaux luminogènes ou d'additions fusibles.

Le cuivre, le fer, métaux communs, trahissent leur présence à des concentrations de 1 millionième et on ne doit donc pas s'étonner de trouver que tout diluant pur se trouve finalement « contaminé » de ces métaux (1).

Les éviter devient un problème qui s'apparente avec celui qu'à la suite de Pasteur les biologistes ont résolu dans leur chasse aux infiniments petits microbiens.

Si l'on veut bien considérer les différences qui séparent à ce point de vue une salle d'opérations chirurgicales et un laboratoire habituel de chimie minérale, on comprendra la raison de bien des insuccès.

La littérature chimique et celle des brevets en particulier est ainsi encombrée de recettes et de mémoires dont les résultats sont sujets à caution, car les auteurs n'ont point tenu un compte suffisant de ces difficultés insoupçonnées pendant longtemps. Donnons-en un exemple caractéristique : le summum du soin n'est-il pas le travail dans du platine? Or, le platine commercial pur contient beaucoup de cuivre, il en contient le maximum tolérable et même un peu plus.

Certains métaux, heureusement moins communs que Cu et Fe, ont déjà leur concentration optima pour 1/100.000, c'est le cas de l'argent dans SrS. Aussi l'action défavorable de certains métaux résulte de leur optimum de concentration pour une concentration si faible que la moindre addition est déjà trop forte et diminue leur luminescence.

Nous pouvons poursuivre notre comparaison biologique en parlant d'*empoisonnement* par doses trop élevées *toxiques*.

En gardant présentes à l'esprit toutes ces observations générales il est possible d'aborder avec plus de confiance et de succès la préparation des sulfures phosphorescents dont certains méritent une description particulière.

Sulfure de calcium. — C'est le plus connu des « phosphores » et la préparation ancienne et empirique fait appel aux coquilles d'huîtres.

(1) Cf. Sur le transport du cuivre à l'état gazeux et sur le cuivre carbonyle, G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 41.

Balmain (1877) en améliora la technique et mit le produit dans le commerce, c'est l'*enduit de Balmain.* Verneuil en fit l'analyse soignée, y caractérisa le bismuth et en reconnut l'importance. La recette qu'il donna alors comportait encore l'emploi des coquilles d'*Hypopus vulgaris* et le pouvoir mystérieux qui semblait attaché à ces fameuses coquilles a certainement coutribué à la célébrité de cette préparation. Elles ne sont cependant pas indispensables et une formule bien plus simple est la suivante :

CaO........	20 parties
S	6 —
Amidon	2 —
K^2SO^4......	0,5 partie
Na^2SO^4.....	0,5 —
$(NO^3)^3Bi$....	1 cc. d'une solution à 1/2 0/0 c. à. d. 5 mgr.

Le mélange est chauffé à la température du rouge sans dépasser 900° pendant une 1/2 heure.

Cette préparation réussit aisément parce que les éléments en sont faciles à avoir purs ou avec des impuretés qui ne sont pas gênantes car elles se comportent comme des additions fusibles.

La réaction principale est :

$$4S + 4CaO = 3CaS + CaSO^4.$$

L'amidon sert comme désulfatant et désulfurant.

Il faut noter que le diluant n'est pas CaS pur mais un mélange 1/3 CaS avec 2/3 de $CaO.CaCO^3.CaSO^4$ + les alcalis. Si donc la préparation est facile l'interprétation des résultats est plus difficile.

La luminosité est violette, elle est belle et très durable, elle peut se conserver plusieurs heures. plusieurs jours même, et cette propriété résulte du domaine de température assez élevée de la bande α de CaSBi qui ne disparaît qu'à 500° environ.

Comme tous les sulfures alcalinoterreux le produit a contre lui son altérabilité.

Avec d'autres métaux que le bismuth, les phosphorescences sont de teintes diverses. Le cuivre donne uu vert, le manganèse donne un rouge, toutes ces phosphorescences n'atteignent pas l'éclat de celle donnée par Bi. Vanino a donné des recettes où figurent en plus du bismuth, du thallium et de l'uranium; comme additions fusibles il préconise aussi le fluorure de calcium, le carbonate de lithium, le nitrate de rubidium.

Autres sulfures. — Le sulfure de strontium donne avec le bismuth une belle luminescence bleue qui est également très durable et pour les mêmes raisons.

Les formules de préparation sont analogues (Mourelo).

Avec le sulfure de baryum on obtient aussi des luminescences persistantes, mais il est trop altérable pour être utilisable; historiquement c'est lui qui a l'honneur d'avoir fourni la première matière luminescente sous le nom de *pierre de Bologne.* Cette dernière pro-

venait de la calcination avec du charbon d'un spath pesant naturel contenant du manganèse ou du Pb.

Dans cette série de diluants, en passant du calcium au baryum, le spectre de luminescence d'un même phosphorogène se déplace vers le rouge, mais cette règle n'est pas générale.

Nous retrouvons cet effet dans la série parallèle du Gl au Hg où les premiers termes GlS ou MgS peuvent devenir luminescents mais sont altérables, la phosphorescence obtenu avec Bi, Sb, Mn dure quelques minutes. Elle est beaucoup plus courte avec les terres rares (Tiede).

Sulfure de zinc. — Avec le sulfure de zinc nous arrivons à un diluant de choix que l'on peut comparer à un pur sang particulièrement rétif qui ne s'est laissé dompter que récemment.

Sidot, en 1866, le prépare pour la première fois par sublimation et le produit porte son nom, c'est la *blende de Sidot*. Elle a une luminescence verte dont le luminogène a échappé longtemps à la sagacité des chercheurs. On a cru même un moment qu'elle faisait exception aux règles communes, en réalité le cuivre lui donne sa belle luminescence verte mais pour le prouver il faut préparer un produit sans cuivre ce qui est aussi difficile qu'un produit sans sodium.

Vous n'ignorez pas qu'au début de l'analyse spectrale on a hésité un certain temps à attribuer la flamme jaune du sodium au sodium précisément parce qu'on la rencontrait partout, sans le vouloir et même en voulant l'éviter. Il en est de même du cuivre dans cette préparation où l'on abandonne la méthode difficile de Sidot car son rendement est trop faible et trop incertain.

C'est la voie humide, inaugurée par Ch. Henry qui sert de base à tous les procédés qui ont été donnés. Le plus récent est celui de Tomaschek. En voici l'essentiel :

Après une purification méticuleuse des produits on précipite par H^2S une solution ammoniacale d'oxyde de zinc. Le précipité de ZnS hydraté est séché et pulvérisé. On y ajoute le luminogène Cu à la dose de 1/10.000 en humectant avec une solution de sulfate de cuivre de titre convenable. On ajoute de même des additions fusibles 1 0/0 de NaCl par ex.

Le tout est calciné à plus haute température que pour les sulfures alcalino-terreux. Si l'on veut en effet obtenir une phosphorescence durable il est préférable, d'après nos expériences, que le produit soit constitué uniquement par la variété hexagonale dite Wurtzite, stable à haute température. Il est donc nécessaire de dépasser la température de transformation 1000° sinon on obtient un mélange où prédomine la variété cubique, la blende, dont la phosphorescence est moins durable.

Remarquons en passant que la blende de Sidot est de la wurtzite.

Ainsi le dimorphisme du sulfure de zinc rejaillit sur la phosphorescence et nous montre que la structure cristalline du diluant n'est pas indifférente. On peut expliquer les variations observées par un déplacement de l'optimum de température causé par un changement de rigidité du milieu.

Il est plus difficile d'interpréter la disparition presque complète

de la luminescence lorsque par pulvérisation du produit on brise les cristaux. Ce phénomène qui met en évidence un facteur rattaché à la forme cristalline n'est pas particulier au sulfure de zinc. Il est très général.

Sulfures doubles de zinc et cadmium. — J'ai obtenu par l'addition de sulfure de cadmium au sulfure de zinc, une intéressante variation dans sa luminescence. Il ne s'agit pas d'une addition phosphorogène, mais d'une substitution partielle de Cd à Zn dans le diluant, qui devient un mélange isomorphe des deux sulfures.

Rien n'est donc à modifier dans la préparation sinon le remplacement de 2 à 20 0/0 de zinc par du cadmium et le produit s'écrit ZnCdCuNa.

La luminescence obtenue est belle, sa teinte vire au jaune puis au rouge lorsque croît la proportion de CdS. Le spectre d'excitation qui ne s'étendait guère dans le visible ($<0{,}48$) se déplace aussi et atteint le vert ce qui a pour résultat de faciliter l'excitation à la lumière du jour et surtout à la lumière artificielle particulièrement pauvre en radiations violettes et ultra-violettes.

Le sulfure de cadmium lui-même à l'état pur ne convient pas comme diluant il est trop coloré, trop opaque aux radiations visibles. Il en est de même du sulfure de mercure.

En remplaçant dans ZnS le cuivre par d'autres métaux, les phosphorescences obtenues sont faibles et ne deviennent intenses qu'à la température de l'air liquide. Seul le manganèse, imitant le cuivre, donne une phosphorescence assez brillante et durable dont la couleur varie du jaune au jaune orangé.

La dose habituelle de Mn est plus élevée, mais il semble que la plus grande partie de ce métal ne passe pas à l'état actif et reste simplement mélangé au produit.

Ces sulfures ZnSMu • ont une très brillante triboluminescence (Karl) et ils sont, de plus, intéressants à observer en lumière rouge et infra-rouge car ils illustrent d'un exemple la théorie radiochimique de M. J. Perrin.

Théorie radiochimique de la luminescence.

Soit A la molécule fluorescente, M un certain état instable de cette molécule devenue molécule critique, A' un nouvel état stable. Sous l'action de la lumière et absorption d'un quanta correspondant il y a passage de A à l'état de molécule-critique M :

$$A + h\nu = M$$

à l'état M la molécule retombe spontanément à l'état A avec émission de $h\nu$ ou passe à l'état A' avec émission $h\nu'$.

$$A + h\nu = M \begin{cases} \nearrow A + h\nu & (1) \\ \searrow A' + h\nu' & (2) \end{cases}$$

Si l'on suppose que M représente la molécule en état de Bohr ou ionisé, le déplacement électronique des cas 1[er] et 2[e] peut être traduit par l'équation (1) tandis que l'équation (2), correspond au 3[e] cas, la captation de l'électron par un atome voisin étant représentée par l'état A'.

Mais à nos précédents schémas la théorie radio-chimique ajoute deux nouvelles conséquences intéressantes : 1° émission de la fréquence ν', 2° sous un rayonnement incident de fréquence ν' la réaction se retourne selon l'équation $A' + h\nu' = M = A + h\nu$ et donne lieu à l'émission de luminescence.

La fréquence ν' pouvant correspondre à de la lumière rouge et infra-rouge ces radiations auront donc une action accélératrice.

Si on fait tomber un faisceau infra-rouge sur une pellicule de ZnSMn insolée et faiblement lumineuse on constate une brillante luminescence aux endroits atteints par l'infra-rouge qui agit en cause secondaire comme la chaleur dans la thermo-luminescence, et le schéma précédent l'explique très clairement.

Les autres sulfures de zinc ou alcalino-terreux réagissent aussi à l'infra-rouge mais d'une façon plus complexe, Lenard a beaucoup étudié ces phénomènes qui restent encore explicables dans les théories précédentes (M. Curie).

Applications des sulfures.

Dans cette revue je me suis limité aux sulfures utilisables (1). Est-il donc possible de parler d'applications véritables ? Sans aucun doute la luminosité est intense, surtout dans les premiers instants, et devant son bel aspect on n'a pas manqué d'en chercher des utilisations.

L'accumulateur de lumière est un sujet bien tentant et l'esprit inventif des chercheurs a pu s'y donner libre cours ; les nombreux emplois proposés en sont un intéressant témoignage. Je crois utile de les énumérer, ne serait-ce que pour éviter à de nouveaux venus la peine de les réinventer.

On a donc essayé le sulfure de calcium pour recouvrir à l'intérieur les marches et cages d'escaliers, commutateurs électriques, ampoules d'éclairage, boutons et cordons de sonnette, robinets de

(1) Les composés utilisables restent peu nombreux et les composés utilisés le sont encore moins. En effet, si parmi le nombre considérable de combinaisons possibles nous devons faire un choix en vue d'applications il faut que le produit satisfasse en particulier aux conditions suivantes : *a)* La phosphorescence doit être située dans le spectre visible et de préférence dans les régions où l'œil a une plus grande sensibilité. *b)* L'excitabilité doit être produite avec de la lumière bleue, violette ou ultra-violette voisine du visible, les radiations doivent agir efficacement et énergiquement, c'est-à-dire subir une absorption notable jointe à un bon rendement R. *c)* Enfin la phosphorescence doit être la plus intense possible, ce qui se réalise quand la température ordinaire est voisine de l'optimum de température; ces considérations doivent guider les recherches au point de vue choix des matières, concentration, additions fusibles, etc...

gaz, horloges, abat-jour, dessus de table de nuit, porte-allumettes, veilleuse, poignée de porte, trous de serrure.

A l'extérieur : poteaux indicateurs, bordures de pelouses, signaux sémaphoriques, barrière de passage à niveau, plafonds de wagons circulant dans les tunnels, plaques de rues, numéros de maisons, lanternes de sécurité pour poudrières, postes d'incendie, bouées de sauvetage, d'amarrage, moles de ports, compas, avions, terrains d'atterrissage, tableaux, affiches lumineuses, articles de pêche et de chasse, jouets « sans phosphore », reproduction de gravures, luminographie. Etalons lumineux pour sensitométrie photographique.

Dans ces applications toutes celles qui font appel à la phosphorescence de longue durée n'ont pas pu s'imposer, surtout à l'extérieur, et ce résultat ne doit pas surprendre si l'on observe que la décroissance de l'intensité est très rapide après l'insolation ainsi que le montre le tableau suivant relatif à ZnS, Cu et CasBi.

Intensité de la phosphorescence.

L'éclat en millionième de bougies par cm² est au bout de :

	Pour ZnSCu	CasBi
10 secondes	225	25,4
30 —	57	8,5
1 minute	36	6
10 minutes	3.5	0.77
30 —	0.85	0.25
1 heure............	0.35	0.11
2 heures...........	0.14	0.055
3 —	0.04	0.02

La luminosité subsiste bien toute la nuit mais ne reste visible que dans l'obscurité complète, circonstance qui est rarement réalisée et que l'on trouve seulement dans une chambre à coucher aux volets bien clos ou la nuit au fond des bois.

Les lois qui régissent le déclin de l'intensité avec le temps sont intéressantes à connaître, car elles peuvent nous fournir d'utiles indications sur le mécanisme de la phosphorescence mais il manque encore, comme le remarque M. G. Urbain, une méthode quantitative précise permettant de mesurer les quantités de lumière émise.

Les cellules photoélectriques lorsqu'elles auront acquises la rusticité et le panchromatisme nous apporteront probablement la solution.

Actuellement deux types de formules (E. Becquerel) sont en présence, la formule exponentielle $I = Ie^{-at}$,

la formule : $$I^m(t + c) = k$$

la première formule que l'on retrouve dans les réactions monomoléculaires doit, dans nos hypothèses, s'appliquer au 1er cas d'excita-

tion où l'électron ne quitte pas la sphère d'influence de l'atome et y revient an bout d'un temps très court.

La deuxième formule avec l'exposant 1/2 se met sous la forme :

$$\sqrt{i} = \frac{1}{a + bt} \quad \text{(Nichols et Merrit)}$$

elle reçoit une interprétation théorique simple dans le cas d'une réaction bimoléculaire, c'est-à-dire suivant une probabilité de rencontre entre deux molécules ou deux ions ; elle s'appliquerait donc aux phosphorescences de longue durée.

Cependant, même dans ce dernier cas, Lenard maintient la formule exponentielle mais compliquée de plusieurs termes.

Au point de vue pratique, quelle que soit la formule choisie, il n'en subsiste pas moins le résultat très net qu'au bout de plusieurs heures l'éclat des sulfures les plus persistants ne dépasse guère celui d'une simple feuille de papier blanc recevant « l'obscure clarté qui tombe des étoiles ».

Sulfures radioactifs.

Dans une voie un peu différente on a pu cependant trouver une solution très acceptable mais limitée à certains cas. Elle consiste à faire appel à la radioluminescence.

Les rayons α, β et γ des substances radioactives représentent une énergie invisible transformable en énergie visible par l'intermédiaire d'une substance radioluminescente. Si nous mélangeons donc intimement un sel radioactif à du sulfure de zinc nous obtenons une poudre qui luit tant que la substance radioactive émet des rayons.

On peut ainsi réaliser une luminosité permanente que l'on a proposée comme étalon de lumière. Elle n'est cependant pas constante; en plus des variations propres dues à la substance radioactive il se superpose un effet de fatigue. Le sulfure s'altère à la longue et perd ses qualités luminescentes.

En dehors de toutes considérations de prix, si l'on veut assurer au produit une luminosité se conservant plusieurs années sans trop de pertes, on se trouve obligé de n'employer que des proportions faibles inférieures à 1 : 10000 de sel radioactif.

Même avec ces doses très faibles la poudre radio-luminescente reste encore très chère et ne trouve d'emploi que pour de petites surfaces où le prix de revient n'intervient pas sensiblement (aiguilles de montre). Cette solution reste donc bien confinée à quelques cas particuliers et ne peut résoudre les difficultés rencontrées dans les applications que nous avons énumérées.

Avenir des applications de la luminescence. — Pouvons-nous espérer qu'un jour les progrès de la fabrication permettront de réaliser les espoirs mis dans la lumière de phosphorescence?

La remarque suivante n'est pas très encourageante : si l'on fait le calcul de la totalité de l'énergie émise sous forme lumineuse par un sulfure au cours de sa luminescence on trouve un chiffre très

faible comme le faisait prévoir les données précédentes, mais ce chiffre devient considérable si on le rapporte cette fois au phosphorogène corps actif. Il correspond alors à une énergie comparable à celle d'une réaction chimique très énergique.

La quantité de métal actif, limité par la loi de l'optimum, reste inférieure à 1 décigramme par m^2 de surface lumineuse. On ne peut donc s'attendre, dans nos hypothèses, à voir s'accroître beaucoup l'énergie emmagasinée, et, quoiqu'il soit toujours imprudent de préjuger de l'avenir et de dire que le problème de l'éclairage nocturne par accumulateurs phosphorescents soit sans espoir, nous avons tout lieu de croire que sa solution n'est pas encore en vue.

Cependant, pour ne point terminer sur une note trop pessimiste cette incursion dans le champ des applications, nous allons dire quelques mots de celles où il n'est plus demandé au produit de luire pendant des heures, mais simplement d'être très fluorescent ou phosphorescent pendant quelques minutes.

La fluorescence trouve ainsi un emploi dans les écrans réactifs des radiations nouvelles, rayons X et rayons du radium; on peut l'utiser pour récupérer le rayonnement ultra-violet invisible des tubes à vide et des lampes à vapeur de mercure que l'on transforme en radiations visibles colorées de préférence dans la couleur complémentaire, en rouge par ex., pour les lampes au mercure.

Citons aussi comme particulièrement intéressante par les problèmes qu'elle soulève, l'utilisation de la persistance de phosphorescence en vue de suppléer à la persistance rétinienne trop courte pour la télévision, pour la vision des images cinématographiques, et, d'une façon générale pour toutes les sources d'éclairage discontinues.

Enfin il reste les emplois où ne voyant dans la phosphorescence qu'un brillant et fugitif phénomène on cherche à éveiller la curiosité sans prétendre à l'utile.

Il ne s'agit plus que de plaire et le problème pénètre sur le terrain esthétique où la collaboration de l'artiste devient nécessaire. Nous ne le suivrons pas dans les nouvelles difficultés qu'il y rencontre.

Revenant à celles que le chimiste trouve sur sa route et nous inspirant du mot célèbre d'Orfila qui se faisait fort de déceler de l'arsenic dans le fauteuil du Président de la Cour d'assises, nous conclurons que celui qui étudie les solides phosphorescents doit s'attendre à trouver un luminogène dans le diluant le plus pur.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 MAI 1926.

Présidence de M. G. URBAIN, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. G. GAIN, Joseph BLUMENFELD, Melvin A. PERKINS, Willard L. Mc EWEN, Ricardo MONTEQUI, Mario AMADORI, Jack L. HUGGET.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. P. MAN, 1, place Carnot à Argenteuil (S.-et-O.), présenté par MM. BOULANGER et LOMBARD.

M. Maurice MINOUX, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, 45, rue du Bac, présenté par MM. V. AUGER et G. URBAIN.

M. EVLING BOTOLFSEN, chef des travaux à l'Université d'Oslo (Norwège), présenté par MM. REMI-GENNETÉ et G. URBAIN.

M. Jacques MIDY, 37, rue de Courcelles, à Paris, présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. Georges CONRAIRIE, 5, rue de la Barre, à Enghien.
M. Jules ESPINASSE, 22, boulevard Cotte, à Enghien.
M. Georges KAUEFFER, 5, rue des Carmes, à Paris.
M. Jean SISLEY, 14, rue Lécluse, à Paris.
Marcel TEYSSERE, 28, rue d'Hauteville, à Paris.
M. Guy VERMEYLEN, 157, boulevard de Magenta, à Paris.
M. Henri YERSIN, 18, rue Henri-Poincaré, à Paris.

chimistes à la Société Anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis,

présentés par MM. THESMAR et WAHL.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Structure et activité chimique, rapport du deuxième Conseil de Chimie Solvay.

Nomenclature des journaux et revues de langue française, parais-raissant dans le monde entier.

Un pli cacheté à été déposé par MM. DELABY et DUBOIS à la date du 28 mai 1926.

L'analyse quantitative par rayons X.

La Conférence de M. DELAUNEY sera publiée au *Bulletin*.

Sur quelques nitrites simples et complexes.

M. DUVAL expose une préparation générale des nitrites en partant des acétates et des nitrites alcalins.

Il indique une méthode de dosage des sels de cobaltihexammine en suivant leur précipitation par un pyrophosphate alcalin à l'aide de la méthode des conductibilités.

Enfin il décrit deux nitrites, celui de cobaltihexammine qui se transforme en cobaltinitrite et celui de cis-di-nitro-tétrammine à partir duquel on peut préparer le chlorure violéo de Werner.

SÉANCE DU VENDREDI 11 JUIN 1926.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. P. MAN, Maurice MINOUX, Evling BOTOLFSEN, Jacques MIDY, Georges CONRAIRIE, Jules ESPINASSE, Georges KAUEFFER, Jean SISLEY, Marcel TEYSSÈRE, Guy VERMEYLEN, Henri YERSIN.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. M. BOUGEAUD, Laboratoire de recherches du centre d'études, Arsenal de Toulon (Var), présenté par MM. F. BOURION et E. ROUYER.

MM. Théodore KOUSNER et Boris MOLDAWSKY, assistants à l'Ecole de Pharmacie, rue du 1er-Mai, 21, ap. 9; M. Georges GABEL, assistant au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Kharkoff, rue Diewitschya, 5, app. 5, présentés par MM. E. KHOTINSKY et I. TELETOW.

M. François BARRAL, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8e), présenté par MM. URBAIN et E. FOURNEAU.

M. Atilio G. COPPOLA, docteur en chimie, calle Corrientes, 3060 à Buenos-Ayres, présenté par MM. DEULOFEU et ABELEDO.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cours de chimie physique, de J. A. Muller (*Editeur :* Les Presses Universitaires de France).

Le problème des fermentations, de M. Schœn (*Editeur :* Masson et Cie).

Geochemische Verteilungsgesetzte der Elemente, de V. M. Goldschmidt.

La nuova teoria di Féry per l'accumulatore a piombo; esposizione e critica, de E. Deniua.

Sur le phosphate de Joulie et un nouveau phosphate de sodium.

M. Auger a étudié les conditions de formation du sesquiphosphate de sodium de Joulie $(PO^4)^2Na^3H^3$. Ce sel ne se forme qu'en solutions extrêmement concentrées, et sa décomposition en présence d'une faible proportion d'eau semble exclure la possibilité d'existence des hydrates à 3 et 15 H^2O décrits par Filhol et Senderens. Dans le courant de cette recherche, M. Auger a isolé un autre phosphate d'un type nouveau $(PO^4)^3Na^4H^5$ dont il décrit deux hydrates : l'un fusible à 14°,5 contient 14 H^2O; l'autre, formé au-dessus de cette température, contient 4H^2O et perd son eau vers 70°.

Enfin, par cristallisation d'une solution concentrée de phosphate bisodique, vers 90°, il a isolé à l'état cristallisé l'hydrate PO^4Na^2H, 2H^2O dont on a déjà démontré l'existence, et le sel anhydre PO^4Na^2H qui n'a encore été décrit qu'à l'état amorphe.

Étude sur l'aluminium et l'alumine industriels.

M. J. Meunier lit un mémoire, où il expose une étude qu'il a entreprise depuis plus d'un an. en vue d'évaluer les proportions de Na et de Ca dans l'aluminium et dans l'alumine industriels, par la méthode des spectrogrammes obtenus par la flamme de l'hydrogène. Les spectrogrammes de ces produits, de même que ceux de la Bauxite, qui sert à les fabriquer, ont montré des raies et des bandes qui ne sont pas attribuables à des métaux communs ; elles n'existent pas pour tous les échantillons d'alumine et disparaissent par un traitement approprié de l'alumine qui les a fournies d'abord.

L'auteur est arrivé à obtenir un sulfate et un chlorure cristallisés, dont les formules seraient $SO^4M''.4Aq$ et $Cl^2M''.4Aq$, dans lesquelles M'' divalent aurait pour poids atomique 28,8. Parmi les raies nouvelles, la plus caractéristique aurait une longueur d'onde comprise entre 416 et 417 $\mu\mu$. Son attribution a donné lieu à une discussion d'abord faite par l'auteur; elle n'est pas attribuable à certains éléments qui, d'après les tables spectroscopiques, ont des λ de cet ordre. Un de nos collègues a fait remarquer qu'elle pourrait être attribuée au Gallium, dont une raie caractéristique a pour λ 417$\mu\mu$,2; M. Meunier prend en considération cette suggestion qu'il désire vérifier avant de se prononcer, ce qu'il fera dans une prochaine séance.

Il est peu vraisemblable toutefois que les sels, qu'il a analysés, soient des sels de Gallium, car cet élément a pour poids atomique 69,7 et le calcul de la composition de son sulfate et de son chlorure conduit à des nombres très différents, pour le chlorure surtout, des résultats de l'analyse. On peut assez plausiblement admettre que la matière isolée est complexe et renferme plusieurs éléments, car nous ne sommes qu'au début de la solution du problème posé.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 29 MAI.

Présidence de : M. GUNTZ, *président.*

Sur l'amidure de sodium.

MM. A. GUNTZ et F. BENOIT en étudiant quelques échantillons d'amidure de sodium industriel ont constaté que celui-ci renfermait presque toujours une certaine quantité d'hydrure.

Ils ont remarqué que la réaction de préparation :

$$Na + NH^3 = NaNH^2 + H$$

marche de plus en plus lentement au fur et à mesure de la disparition du métal.

Il se produit en outre la réaction :

$$Na + H = NaH$$

qui explique la formation d'hydrure.

Parallèlement à ces deux réactions, il y en a une troisième, réversible :

$$NaNH^2 + H \rightleftarrows NaH + NH^3$$

qui marche très rapidement dans le sens de droite à gauche, mais seulement en l'absence de sodium.

S'il y a du métal en excès le produit renferme toujours de l'hydrure même dans une atmosphère renouvelée d'ammoniac.

La transformation des dernières traces de sodium en amidure étant très lente, ils proposent, pour obtenir rapidement de l'amidure exempt d'hydrure, de faire cette préparation en trois phases :

1° Action brutale de NH^3 sur Na jusqu'à transformation de la majeure partie de celui-ci en amidure. On a alors un mélange d'amidure et d'hydrure à la surface duquel flotte le sodium;

2° Elimination du métal en excès;

3° Action de NH^3 sur le mélange restant qui transforme rapidement l'hydrure en amidure.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin.*

M. CALLIEU expose en son nom et au nom de M. VAVON leurs recherches sur les *o*- et *p*-isopropylcyclohexanols *cis* et *trans* et leurs éthers.

Les vitesses de réactions pour l'*o*-isopropylcyclohexanol *cis* et ses éthers sont beaucoup plus lentes que pour leurs isomères *trans*; c'est ainsi que le succiuate *cis* se saponifie *40 fois plus lentement* que le succinate *trans* (dans l'eau à 39°).

La même règle vaut pour les alcools et les éthers en para ; ton-

tefois ici le rapport des vitesses est bien moindre que pour les dérivés ortho : ainsi le succinate *cis* se saponifie 4 fois plus lentement que le *trans* (dans l'eau à 0°).

Ces résultats sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Principes d'une classification des composés du type émétique.

M. E. Darmois expose ce qui suit :

L'émétique ordinaire se distingue des tartrates par son pouvoir rotatoire moléculaire, nettement plus fort; de plus l'antimoine y est dissimulé. L'acide tartrique donne des composés analogues à l'émétique avec certains oxydes de Gl, B, Al, Zr, Ti, As, Bi, Mo, W, U, Cu, etc. Les mêmes oxydes donnent des complexes avec tous les acides-alcools α (lactique, malique etc.). L'auteur a, par exemple, préparé avec MoO^3 et l'acide malique des composés des 2 types $[4 MoO^3, 2 C^4H^6O^5]Na^4$ (dextrogyres) et $[MoO^3, 2 C^4H^6O^5]Na^2$ (lévogyres). Il a indiqué un procédé général de recherche des corps susceptibles de se combiner avec MoO^3 (action sur les composés du 1er type); on trouve ainsi que tous les corps possédant 2 OH en α donnent des complexes molybdiques (acide oxalique, polyalcools, diphénols ortho).

En combinant les oxydes ci-dessus avec les corps dihydroxylés en α, on obtient ainsi une quantité de corps analogues à l'émétique. Des tentatives ont déjà été faites pour présenter une théorie générale. (Ex. celle de Jungfleisch, où on considère les émétiques comme éthers-sels) ou même pour rattacher ces composés au système de Werner. Les résultats obtenus ne sauraient être généraux; on doit distinguer dans les émétiques des composés de plusieurs types :

I. — *Complexes stables en milieu acide.* Ex.: $MoO^3, 2C^4H^6O^5$; terme ultime de l'addition d'un acide aux molybdomalates des 2 genres ci-dessus. L'auteur a montré que, dans ce composé, la liaison de MoO^3 avec l'acide malique avait lieu par les 2 OH en α (un alcoolique, un acide).

II. — *Complexes stables en milieu basique.* Ex. : Sb^2O^3, 2 mol. d'acide tartrique ou 2 mol. de mannite, certains cupro-tartrates. La liaison a lieu par 2 OH alcooliques. L'acide malique ne donne pas de complexes de ce type avec Sb^2O^3.

III. — *Complexes possédant un p_H de stabilité maximum.* Ce sont des sels. Ex. les 2 complexes molybdiques ci-dessus, le mannitomolybdate d'Am, les cupro-malates, l'émétique lui-même. Dans le complexe $[4 MoO^3, 2 C^4H^6O^5]Na^4$, la liaison entre MoO^3 et l'acide a lieu par les 3 groupes OH.

Il est possible de plus que certains de ces complexes soient des associations moléculaires; par exemple on a isolé des composés de l'acide salicylique et de MoO^3 alors que l'acide salicylique ne rentre pas dans la règle des 2 OH en α.

L'auteur est d'avis, qu'avant de chercher à systématiser les émétiques, il faut entreprendre une classification tenant compte

des caractères ci-dessus. Les analogies de formules peuvent rendre quelques services, mais les mesures de poids moléculaire sont nécessaires. Par exemple, on a établi que les complexes molybdiques renferment respectivement $4MoO^3$ et MoO^3, ce qui comporte diverses conséquences : 1° les complexes dérivent de 2 acides molybdiques différents; 2° pour le premier au moins, une coordination à la Werner autour de l'atome de Mo est exclue. Des considérations analogues valent pour les autres oxydes acides.

Les résultats les plus nets ont été fournis par l'emploi du pouvoir rotatoire; la mesure de l'acidité (p_H) peut servir dans certains cas où le pouvoir rotatoire n'existe pas (oxalo-molybdates). Celle des conductibilités à été systématiquement employée par Boeseken; elle conduit à des résultats analogues à ceux développés ci-dessus (2 OH), mais les renseignements donnés par le pouvoir rotatoire sont beaucoup plus précis.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIETE CHIMIQUE

N° 95. — Note sur les lois de combustion des poudres colloïdales (1), 1re partie; par M. Henri MURAOUR.

(30.4.1926).

On sait que la combustion d'une poudre brûlant en vase clos est d'autant plus rapide que la pression est plus élevée. Frankland expliquait cette influence de la pression de la manière suivante :

« Une fusée brûle par couches successives normales à son axe et chaque couche ne brûle que lorsqu'elle a été élevée à la température de déflagration de la poudre noire. Cette température est dérivée des produits de la combustion de la couche précédente et la quantité de chaleur ainsi communiquée à la couche qui va brûler dépend. en grande partie, du nombre des particules chaudes qui vient en contact avec cette couche. Or, si la pression du milieu ambiant est réduite, le nombre des particules gazeuses en ignition, qui viennent à chaque moment en contact avec la couche non encore enflammée, sera diminué. par suite il en sera de même de la vitesse de combustion. »

L'hypothèse de Frankland n'était pas, en réalité, applicable dans le cas des poudres noires, ces poudres, comme l'a démontré ultérieurement M. Vieille, dans son étude magistrale de la combustion des poudres ne brûlant pas par couches parallèles.

Dans un article sur la loi de combustion des poudres colloïdales (*Revue générale des Sciences*, 1913, p. 616), l'ingénieur général Bourgoin a repris cette hypothèse et l'a formulée sous la forme suivante :

(1) Voir note préliminaire, ce *Bull.*, p. 847.

« La combustion des couches successives d'une lamelle de poudre est, en effet, due à ce que ces couches atteignent les unes après les autres leur température de déflagration. C'est là un phénomène de conduction thermique et qui se trouve, par suite, sous la dépendance simultanée de la pression et de la température du milieu gazeux engendré par la poudre. »

Il nous a paru intéressant de développer l'idée émise autrefois par Frankland et de rechercher si les déductions que l'on en peut tirer sont vérifiées par l'expérience.

Pour simplifier le problème nous supposerons tout d'abord remplies les conditions suivantes :

1° La poudre brûle rigoureusement par couches parallèles et la surface d'émission reste constante pendant toute la combustion;

2° La poudre est homogène;

3° Elle est imperméable aux gaz;

4° L'équation de décomposition ne varie pas pendant toute la combustion. Si nous négligeons l'influence refroidissante des parois la température des gaz reste donc constante;

5° La portion de la poudre qui n'est pas encore en combustion garde la même température qu'au début de l'inflammation;

6° L'apport de chaleur à la poudre se fait uniquement par convection (choc des molécules), l'apport par rayonnement est négligeable;

7° Le volume de la poudre avant combustion est égal au covolume des gaz dégagés, après combustion totale, de sorte que le volume libre : volume de la bombe — (volume de la poudre + covolume des gaz dégagés) reste constant pendant toute la combustion.

On peut considérer que les conditions 1 et 2 sont remplies par les poudres tubulaires modernes du type sans dissolvant si l'épaisseur du tube de poudre peut être considérée comme négligeable vis-à-vis de sa longueur. Cependant, un peu avant le maximum de pression, la poudre perd sa forme tubulaire, ce qui entraîne une légère déformation de l'extrémité de la courbe pression-temps.

La 3e condition nous semble également pouvoir être admise sans grandes difficultés; l'hypothèse est d'ailleurs eu accord, comme nous le verrons, avec les résultats expérimentaux.

La 4e condition peut être considérée comme remplie, en particulier depuis que les travaux du Professeur Poppenberg et nos propres expériences ont démontré que le méthane, que l'on retrouve dans les produits de la combustion, ne se forme qu'après le maximum, pendant la période de refroidissement. Quelques réserves doivent être cependant formulées en ce qui concerne le début de la combustion : on sait, en effet, que sous très faibles pressions, les poudres colloïdales brûlent avec formation de quantités notables de bioxyde d'azote, qui ne réagit qu'ultérieurement avec l'oxyde de carbone et avec l'hydrogène.

La 5e condition est remplie d'une façon évidente, étant donnée la faible durée du phénomène, — quelques millièmes de seconde — et la très faible conductibilité calorifique de la poudre.

L'exactitude de la 6e condition sera ultérieurement discutée, nous

admettrons provisoirement que le rayonnement est négligeable. Dès maintenant nous indiquerons que des réserves peuvent être formulées en ce qui concerne le début de la combustion. L'apport de chaleur par rayonnement étant pratiquement indépendant de la pression, il se peut qu'à basse pression la quantité de chaleur que reçoit la poudre par rayonnement ne soit plus négligeable vis-à-vis de l'apport de chaleur par convection; et ceci d'autant plus qu'à basse pression il y a toujours un léger dépôt de carbone et qu'à ce moment le rayonnement de la masse gazeuse est certainement très voisin de celui du corps noir.

La 7e condition n'est en fait jamais remplie; le co-volume des gaz étant toujours supérieur au volume de la poudre. Nous reviendrons sur les conséquences de ce fait.

Admettons donc provisoirement comme remplies les 7 conditions et examinons ce qui se passe pendant la combustion eu vase clos d'une poudre colloïdale.

La poudre étant portée à sa température de décomposition par le choc des molécules gazeuses, il en résulte qu'à chaque instant le poids de poudre décomposé est proportionnel au nombre total de chocs reçu par la surface de la poudre, en d'autres termes, la vitesse de combustion sera proportionnelle à la pression. La courbe nous donnant le développement de la pression en fonction du temps sera une courbe logarithmique. Représentons par q la raison de la progression, par ε la base des logarithmes népériens, par e l'exposant de ε nous pouvons écrire :

$$q = \varepsilon^{e} \qquad \text{ou} \qquad \log q = \log \varepsilon \times e$$

Diminuons de moitié le volume de notre bombe, le covolume des gaz étant, par hypothèse, égal au volume de la poudre, la pression maximum sera doublée. La raison de la progression sera, dans cette nouvelle expérience, égale à $\varepsilon^{e \times 2}$. Doublons la surface d'émission de notre poudre tubulaire, en réduisant de 50 0/0 l'épaisseur des tubes, tout en conservant la même densité de chargement que dans la 1re expérience, la pression maximum ne sera pas modifiée mais le quotient de la progression sera, comme dans la seconde expérience, égal à :

$$\varepsilon^{e \times 2}$$

On voit immédiatement qu'avec les hypothèses formulées :

1° Pour une même poudre tirée à différentes densités de chargement le quotient $\frac{PM}{e}$ doit être une constante. Nous désignerons cette constante par K_1 ;

2° Le quotient de K_1 par l'épaisseur de la poudre doit être une constante indépendante de la densité de chargement et de l'épaisseur de la poudre et caractéristique de la composition chimique de la pâte. Nous désignerons cette constante par K_2.

Nous pouvons arriver à la même conclusion en suivant un raisonnement différent.

Soit ABC (*fig.* 1) la courbe obtenue en brûlant, dans une première expérience, notre poudre théorique en vase clos. L'aire ABCD

est proportionnelle au nombre total de chocs des molécules contre 1 cmq. de la surface de la poudre, *elle est donc proportionnelle à*

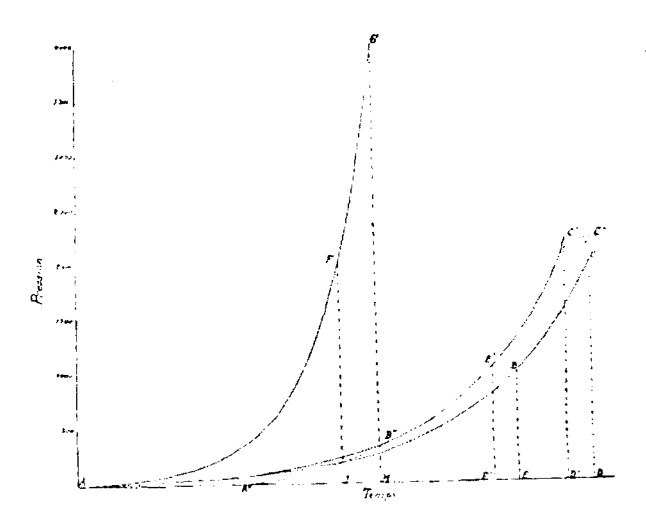


Fig. 1.

l'énergie cédée à 1 cmq. de la surface de la poudre pour la porter sur toute son épaisseur à sa température de décomposition.

Nous voyons immédiatement que cette aire doit être :

1° *Indépendante de la densité de chargement*, car en modifiant cette densité nous ne changeons pas le nombre de calories à fournir à 1 cmq. de la surface de la poudre pour la porter, sur toute son épaisseur, à sa température de décomposition;

2° *Proportionnelle à l'épaisseur de la poudre*, car en diminuant cette épaisseur de moitié nous réduisons de 50 0/0 l'énergie à fournir par cmq.

Si, opérant sur le même poids de poudre que dans l'expérience précédente, nous réduisons de moitié le volume libre de la bombe, la pression finale sera naturellement doublée. La nouvelle courbe pression-temps sera, comme la précédente, une courbe logarithmique. Recherchons quelle sera la raison de sa progression, son aire totale devant être égale à l'aire A B C D.

Désignons par q la raison de la progression de la courbe A B C et écrivons, comme précédemment, ε étant la base du logarithme népérien :

$$\log q = \log \varepsilon \times e$$

Le calcul montre que l'aire ne peut rester constante à toute densité de chargement que si l'exposant *e est multiplié par le même facteur que la pression.* La pression, dans la deuxième expérience étant doublée, la raison de la progression pour la nouvelle courbe sera égale à :

$$\varepsilon^{e \times 2}$$

Nous obtiendrons donc une courbe A F G dont l'aire A F G H sera égale à l'aire A B C D.

Nous voyons immédiatement que, pour qu'à toute densité de chargement l'aire soit invariable, *nous devons avoir* :

$$\frac{\text{Pression maximum}}{e} = \text{constante}.$$

Nous retrouvons ici la constante K_1.

Si nous diminuons de moitié l'épaisseur de la poudre en conservant la même densité de chargement, la pression maximum ne sera pas modifiée, mais l'aire de la courbe sera diminuée de moitié. Le calcul montre que ce résultat ne peut être atteint que *si l'exposant est inversement proportionnel à l'épaisseur.* La raison de la progression sera donc encore ici égale à :

$$2^{e} = 2$$

Nous obtiendrons une courbe pression-temps A F. dont l'aire A F I sera la moitié de l'aire A B C D.

La pression restant constante et l'exposant étant doublé, la constante $K_1 \frac{\text{PM}}{e}$ sera réduite à la moitié de sa valeur. Ce résultat ayant été atteint en réduisant de 50 0/0 l'épaisseur de la poudre nous voyons immédiatement que *le quotient de K_1 par l'épaisseur des tubes de poudre doit être une constante* indépendante de la densité de chargement et de l'épaisseur des tubes et *caractéristique de la composition chimique de la poudre.*

Nous retrouvons ici la constante K_2.

Ces différentes déductions ne sont rigoureusement exactes que pour notre poudre théorique donnant naissance à des gaz dont le covolume est égal au volume de la poudre avant combustion, mais en réalité, le covolume des gaz est toujours supérieur au volume de la poudre. Le volume libre de la bombe ne reste donc pas constant, il diminue progressivement pendant toute la combustion. L'effet est le même que si notre poudre théorique était brûlée dans une bombe munie d'un pistou se déplaçant dans la direction A B proportionnellement à la quantité de poudre brûlée (*fig.* 2).

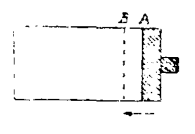


Fig. 2.

Il faut tout de suite noter que la réduction du volume libre qui se produit ainsi pendant la combustion n'est pas très considérable, elle augmente naturellement avec la densité de chargement. Introduisons dans une bombe de 1 litre de capacité 100 grammes de poudre. Si nous admettons que 1 kg. de poudre occupe un volume de 625 cc. (densité 1,6) et que le covolume des gaz dégagés est de

0,98, le volume libre de la bombe sera, avant la combustion, de : 1000 — 62,5 = 937,5 et après la combustion de 1000 — 98 = 902, soit une diminution du volume de 35 cc. 5 ou 3,79 0/0 du volume primitif.

Pour uue densité de chargement de 0,2 nous aurons respectivement :

Volume libre avant combustion : 1000 — 125 = 875 cc.

Volume libre après combustion : 1000 — 196 = 804 cc.

Soit une réduction du volume de 71 cc. ou 8,11 0/0 du volume primitif.

Enfin à la densité de chargement de 0,3, nous obtiendrons :

Volume libre avant combustion : 1000 — 187,5 = 812,5.

Volume libre après combustion : 1000 — 294 = 706.

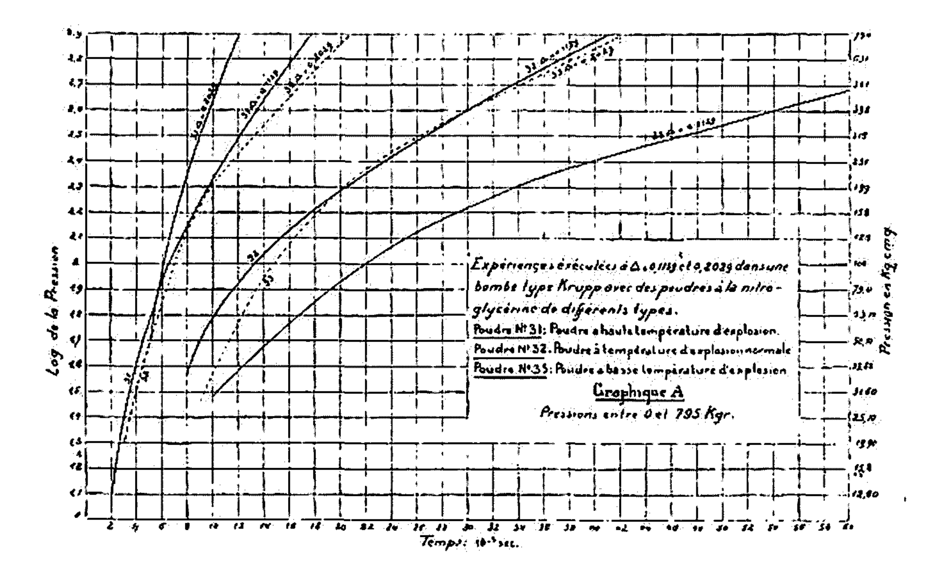
Soit une diminution de volume de 106^{cc},5 ou 13,11 0/0 du volume avant combustion.

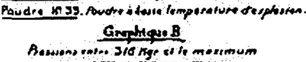
Pour la densité de chargement de 0,3 que l'on dépasse pas pratiquement dans les essais à la bombe, la réduction du volume atteint donc 13 0/0. Cela signifie que le maximum de pression sera surélevé de 13 0/0. Il n'en est naturellement pas ainsi pour tous les points de la courbe. Reprenons l'exemple de notre poudre théorique brûlant dans la bombe à piston mobile. Soit A la position du piston au début de la combustion. B sa position après la combustion totale de la poudre, si la réduction de volume est de 10 0/0, la pression maximum sera, au lieu de 2.000 kilog. de 2.200 kilog. A 1.000 kilog., au moment où la poudre est brûlée sur la moitié de son épaisseur, la réduction de volume ne sera que de 5 0/0. La pression enregistrée à ce moment sera donc de 1.050 kilog. quant à la raison de la progression, elle ne sera plus rigoureusement constante mais augmentera progressivement au cours de la combustion. La courbe ABC sera remplacée par une courbe AB'C', mais l'aire totale AB'C'D' restera égale à l'aire primitive ABCD.

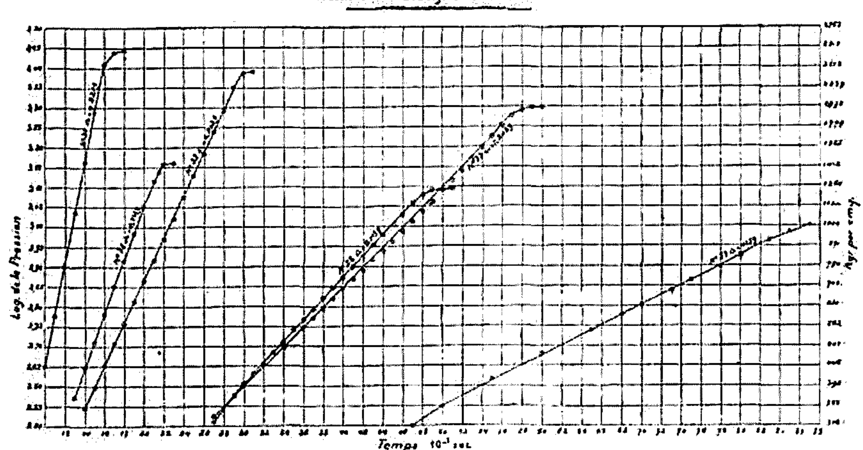
Nous venons de voir que la raison de la progression doit se modifier progressivement au cours de la combustion, *en fait l'expérience montre qu'entre 500 kilog. et une pression inférieure d'environ 200 kilog. à la pression maximum, on peut substituer sans erreur sensible, à la courbe expérimentale, une courbe logarithmique théorique tracée en prenant comme raison* q *de la progression la raison moyenne entre les 2 points considérés* (1).

(1) Un peu avant le maximum la poudre perd sa forme tubulaire, la courbe est déformée et le maximum de pression se trouve non en C mais en C''. Le calcul de l'aire totale ne doit naturellement être effectué que jusqu'au point théorique C' obtenu en prolongeant la courbe expérimentale. Au-dessous de 500 kilog. la courbe théorique est encore en bon accord avec la courbe expérimentale jusqu'à des pressions voisines de 250 à 300 kilog.; pour des pressions plus faibles la courbe expérimentale passe au-dessous de la courbe théorique. Cette courbe expérimentale a donc la forme A''B''C''. La poudre semble, dans cette région, recevoir un apport d'énergie supplémentaire et brûler plus rapidement que ne le comporterait la proportionnalité à la pression. La perturbation observée peut avoir son origine dans un fonctionnement particulier du piston ou du ressort ou dans l'action de l'amorce. Il est possible aussi qu'elle ait, au moins partiellement, son origine dans un

Si cette conclusion est exacte en prenant pour abscisses le temps et pour ordonnées les log. des pressions, les points expérimentaux doivent se placer sensiblement sur une droite. Les graphiques A et B annexés à cette note montrent que cette conclusion se vérifie d'une façon très satisfaisante pour les pressions supérieures à 350 kilog.







apport de calories dû au rayonnement de la masse gazeuse, cet apport n'étant peut-être plus, à basse pression, négligeable vis-à-vis de l'accord par convection. Ce point sera ultérieurement examiné.

Il est d'ailleurs nécessaire d'observer que la légère augmentation de la raison de la progression entre 500 kilog. et le maximum, prévue par la théorie, ne s'observe pas toujours sur les courbes expérimentales, la raison étant alors pratiquement constante à partir de 500 kilog. Nous reviendrons sur ce point au moment de la publication détaillée des résultats expérimentaux.

Les considérations théoriques exposées dans cette note nous amènent donc à cette conclusion que K_1 doit être pour une même poudre une constante pratiquement indépendante de la densité de chargement et K_2 une constante pratiquement indépendante de l'épaisseur des brins et de la densité de chargement et caractéristique de la composition chimique de la pâte.

Nous verrons dans une prochaine note que cette conclusion se trouve vérifiée d'une façon très satisfaisante par l'expérience.

N° 96. — Sur les carbures 1-éthyléniques; par M. A. KIRRMANN.

(27.5.1926.)

Lorsqu'on se propose de préparer des carbures 1-éthyléniques, on peut être embarrassé pour le choix de la méthode. On rencontre de nombreux modes d'obtention parmi lesquels bien peu répondent aux conditions d'une bonne préparation : produit pur, d'une structure certaine, matières premières accessibles, opérations simples et bons rendements. Aussi ne trouve-t-on que peu d'indications sur ces carbures. Certains n'ont jamais été préparés, mais seulement retirés du bog-head (pentène, Brochet *Bull. Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 567), et même ceux qui sont mieux connus donnent lieu à des discussions de structure (octène. Humphrey et Brocks, *Am. Soc.*, t. **40**, p. 838). Etant donnée la facilité d'isomérisation à chaud, il faut éliminer toutes les méthodes faisant appel aux températures élevées, telles que la déshydratation des alcools suivant Sabatier et Senderens et la pyrogénation des acides éthyléniques. Les deux méthodes, d'ailleurs, supposent la production antérieure de matières premières.

Il convient plutôt de songer à l'hydrogénation des carbures acétyléniques. Ce procédé donne d'excellents résultats qui seront exposés dans ce *Bulletin* par M. Bourguel. Encore faut-il, pour l'appliquer, préparer d'abord ces derniers carbures, ce qui n'est ni très commode, ni très rapide.

Il reste à considérer la méthode que MM. Tiffeneau (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1157) et Grignard (*Bull. Soc chim.* (3), t. **31**, p. 840) ont indiquée en série aromatique. Elle consiste à faire réagir le bromure ou l'iodure d'allyle sur un dérivé magnésien :

$$RMgBr + Br\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 = R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 + MgBr^2$$

En série grasse elle a été appliquée récemment au cas de l'hexène par MM. Humphrey et Brooks (*Am. Soc.*, t. **40**, p. 822). Toutefois on ne pouvait avoir une confiance absolue en cette réaction, étant donnée la facilité d'isomérisation dans certaines synthèses à partir du bromure d'allyle, d'autant plus que pour la réaction même qui

nous intéresse, il y a désaccord entre M. André (*Ann.* (8), t. **28**, p. 549) et M. Riiber (*D. ch. G.*, t. **44**, p. 2391).

Une étude approfondie dans le cas du pentène ainsi que l'application de la méthode au cas de l'hexène, de l'heptène et de l'octène me permet d'affirmer qu'on obtient avec un rendement pratiquement parfait, un carbure dont la double liaison est en fin de chaîne et qui ne contient que peu d'impuretés.

Détails expérimentaux. — On prépare la solution classique de dérivé organomagnésien en léger excès, puis on la fait tomber goutte à goutte dans le bromure d'allyle dilué d'éther. Une heure d'ébullition de l'éther termine la réaction. On ajoute de l'eau, lave, sèche, filtre et sépare du solvant par distillation. Après séjour sur sodium on rectifie.

Le cas du pentène demande des modifications. Ce carbure ne pouvant se séparer de l'éther, il convient d'employer un autre solvant. Nous avons pris l'oxyde de propyle. Ce solvant, bouillant vers 90°, est très commode et nous a souvent été utile dans d'autres réactions. $MgBr^2$ se sépare en dépôt blanc à mesure de sa formation. A la fin de la réaction il suffit de distiller directement sans séparer du dépôt et l'on recueille le pentène. On récupère le solvant.

Si l'on introduisait inversement le bromure d'allyle dans le magnésien, l'empâtement de la masse diminuerait le rendement.

Pour obtenir le maximum de rendement, il convient de ne prendre que la quantité de bromure d'allyle correspondant au magnésien réellement présent dans la solution. A cet effet, on le dose par la méthode de Job et Reich (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 1414). C'est ainsi qu'à partir de 18 gr. de bromure d'allyle on a pu isoler 9gr,8 de pentène, ce qui fait un rendement de 94 0/0.

Le bromure d'amyle en vue d'octène avait été préparé par l'éther chlorométhylique et le bromure de butyle-magnésium, puis action de l'acide bromhydrique :

$$C^3H^7\text{-}CH^2MgBr + CH^2Cl\text{-}O\text{-}CH^3 = MgBrCl + C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OCH^3$$

et

$$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OCH^3 + 2HBr = CH^3Br + H^2O + C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$$

Voici en passant les constantes du méthoxypentane :

Eb. = 99-100° ; *d* (19°) = 0,767 ; *n* (19°) = 1,3855 ; R. M. trouvée 31,20; R. M. calculée 31,40.

Ce produit avait déjà été obtenu par M. Lespieau (*Ann.* (8), t. **27**, p. 175).

Étude de la constitution du pentène.

Voici les constantes de notre produit :

Eb. (767 mm.) = 30°,5 à 31° ; *d* (21°) = 0,641 ; *n* (21°) = 1,3714.

Voici ce qui détermine sa constitution :

1° Par fixation de brome on obtient un dibromopentane, lequel par action de la poudre de zinc redonne le même produit :

Eb. = 30-31° ; *d* (18°) = 0,637 ; *n* (18°) = 1,3719.

C'est donc un carbure éthylénique exempt de composés à fonction différente.

2° Une hydrogénation catalytique sur noir de platine fournit du pentane normal. Voici les constantes obtenues :

Eb. = 36°,5-36°,8 ; *d* (18) = 0,625 ; *n* (18) = 1,3589. — R. M. trouvé 25,36 ; R. M. calculé 25,12.

Notre pentène possède donc une chaîne linéaire.

3° Le dibromure donne par action de la potasse alcoolique un produit précipitant en jaune par le chlorure cuivreux, en blanc par le nitrate d'argent. C'est un composé acétylénique vrai ; la double liaison était donc au bout de la chaîne.

On obtient de même un carbure acétylénique vrai en faisant le dibromure de l'hexène correspondant (obtenu par C_3H_7MgBr + CH_2Br-$CH = CH_2$), en lui enlevant une molécule d'acide bromhydrique par la potasse et en traitant par le sodium le monobromure obtenu (A. Kirrmann, *C. R.*, 181, 671).

4° Une distillation soignée ne donne pas de produit bouillant plus haut ce qui prouve l'absence de pentène-2, dont le point d'ébullition (36°) est bien connu.

5° On obtient un pentène identique (Eb. = 30-31°) par action du sodium sur le 2-bromo-1-pentène (Kirrmann, *loc. cit.*) ce qui confirme les résultats précédents.

6° La constitution a été également vérifiée dans le cas du butène où tous les isomères sont bien connus. Nous avons obtenu par action de CH_3MgBr un carbure dont le dibromure bout à 165-166°, ce qui correspond bien au 1.2-dibromutane.

7° Une fraction de tête qui passe à 29-30° donne par le brome un dibromure qui distille dès les premières gouttes à 184°. Il n'y a donc pas de produit ramifié en quantité sensible.

Résultats.

	Points d'ébullition	Densités	Indices	Réfraction molée. trouvée	Réfraction molée. calculée
I. — Carbures.					
1-Pentène.	30,5–31° sous 767mm	0,641 à 21°	1,3714 à 21°	24,78	24,72
1-Hexène.	62° sous 760	0,684 à 18°			
1-Heptène.	92-93°	0,700 à 19°	1,4000 à 19°	33,92	33,94
1-Octène..	121-122°	0,716 à 19°	1,4085 à 19°	38,61	38,53
II. — Dibromures.					
	Ss 760mm				
Butène....	165–166°				
Pentène...	184° (corr.) 68° s. 12mm	1,668 à 18°	1,5088 à 21°	41,15	40,87
Hexène...	82–83° s. 11	1,592 à 19°	1,5012 à 19°	45,18	45,47
Heptène...	98-99 s. 12	1,509 à 19°	1,5020 à 19°	50,44	50,07
Octène...	116–118° s. 14	1,453 à 19°	1,4961 à 19°	54,69	54,67

Le tableau des constantes permet de constater qu'en général les chiffres obtenus sont voisins de ceux indiqués précédemment, sauf toutefois pour le pentène pour lequel Brochet (*loc. cit.*) indique 39-40°. Son dibromure également bout nettement trop haut. Il était donc manifestement impur.

Conclusions.

La méthode au bromure d'allyle est absolument générale, elle donne, moyennant une réaction facile et rapide, un produit assez pur avec d'excellents rendements.

Les points d'ébullition des corps obtenus suggèrent la remarque suivante :

Les 1-oléfines bouillent tous plus bas que les carbures saturés correspondants, alors que les 2-oléfines ne présentent pas d'abaissement sensible. Cette constatation est à rapprocher du fait que les carbures acétyléniques vrais bouillent plus bas que leurs isomères. Une liaison multiple paraît donc influencer différemment les propriétés de la molécule suivant qu'elle est ou non en fin de chaîne.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure.)

N° 97. — Préparation d'alcools acétyléniques vrais à partir du dérivé dimagnésien mixte de l'acétylène; par R. LESPIEAU

(17.5.1926.)

L'obtention des composés acétyléniques vrais autres que les hydrocarbures est restée assez pénible, voici une méthode qui permet d'atteindre certains d'entre eux et de les avoir sinon en grande quantité, du moins de façon à pouvoir commencer leur étude.

On prépare le dérivé dimagnésien de l'acétylène en suivant la méthode de Iotsitch, puis on l'attaque par une quantité relativement faible d'une aldéhyde, ou d'une cétone. On opère comme il suit : dans un flacon à large col, d'une capacité d'un litre environ on introduit de 12 à 24 grammes de magnésium en copeaux; 200 à 400 cc. d'éther, puis peu à peu le bromure d'éthyle nécessaire pour faire disparaître le métal. Aussitôt après on envoie un courant lent d'acétylène dans le flacon, lequel devra être précédé, à fins de purification d'abord, de saturation en vapeur d'éther ensuite, par un laveur renfermant du bromure d'éthyl-magnésium dans beaucoup d'éther. On fait passer le courant pendant 40 à 80 heures suivant les quantités et suivant la température ambiante. Il faut obtenir le déplacement complet du groupe C^2H^5 par le groupe venant de l'acétylène, mais sans arriver au moment où le magnésien acétylénique se solidifie, car alors la réaction de l'aldéhyde se fait difficilement. On peut s'arrêter quand le volume de la couche inférieure, qui apparaît au bout de quelque temps, ne varie plus.

On laisse alors tomber dans le flacon l'aldéhyde ou la cétone diluée dans deux ou trois volumes d'éther, en ayant soin d'agiter énergiquement. Le bouchon du flacon porte les tubes voulus pour l'arrivée de l'acétylène, sa sortie par un réfrigérant ascendant, l'introduction de l'aldéhyde, et le passage d'un agitateur (l'agitation à la main est encore préférable pour mélanger les deux couches dans le flacon lors de l'addition d'aldéhyde).

La quantité d'aldéhyde à employer est de l'ordre de trois dixièmes de molécule par atome de magnésium. Si tout le métal était à l'état de dérivé $BrMgC{\equiv}CMgBr$ il faudrait une molécule, mais on doit tenir compte du fait que lorsqu'on a dissous le magnésium dans le bromure d'éthyle éthéré il ne s'est guère formé que 60 0/0 de dérivé magnésien mixte, du moins de la façon dont j'opère, chiffre résultant d'un dosage à l'iode, et confirmé par la quantité de bromure d'éthyle mise en jeu.

La réaction de l'aldéhyde ou de la cétone se fait en partie sur les deux extrémités du dérivé dimagnésien, ce qui donne un glycol, et en partie sur une seule des extrémités, ce qui donne l'alcool acétylénique vrai. Après addition d'eau acidulée et extraction à l'éther, puis expulsion de ce solvant, on a une masse épaisse, noirâtre d'où il reste à extraire l'alcool et, si l'on peut, le ou les glycols (ceux-ci sont souvent au nombre de deux, stéréoisomériques, comme l'a montré G. Dupont).

Pour séparer ces corps on peut dans certains cas employer la distillation fractionnée sous pression réduite (cas de l'acétone, on peut distiller l'alcool et le glycol), mais souvent on ne peut avoir ainsi que l'alcool car le glycol ne distille pas sans décomposition (du moins sous plus de cinq millimètres) on chauffera de manière à ne pas atteindre la température de décomposition de ce dernier (cas de l'aldéhyde chlorée), mais il arrive aussi que l'alcool ne quitte pas le mélange avant que cette température soit atteinte (cas de l'acroléine monobromée), on distille alors dans un courant de vapeur d'eau, ce qui entraîne l'alcool seul. On devra ensuite épuiser à l'éther l'eau qui a passé, car elle dissout bien l'alcool. Dans le cas de l'aldéhyde benzoïque l'entraînement à la vapeur est négligeable (sauf pour l'aldéhyde qui n'a pas réagi, s'il en reste), quant à la distillation directe du produit brut elle est arrêtée presque au début par une décomposition explosive, si on continue à chauffer. La difficulté peut être tournée ici d'une façon assez singulière : on chauffe le ballon au bain de paraffine, quand ce bain est arrivé à 170° on sort le ballon du bain, le glycol qui a commencé à se décomposer continue à le faire, mais relativement lentement, et la chaleur dégagée par cette décomposition suffit pour faire distiller lentement l'alcool.

Nombreux sont les cas où les glycols sont détruits par les opérations précédentes, mais si l'on tient à obtenir ceux-ci on emploiera avec avantage une quantité d'aldéhyde double de celle indiquée, et alors fréquemment après expulsion de l'éther les glycols cristalliseront d'eux-mêmes. (Voir G. Dupont, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **30**, p. 512.)

Les rendements en alcool comptés à partir de l'aldéhyde ou

cétone employée peuvent atteindre 25 0/0 de ce qu'ils seraient si tout le corps servait à faire de l'alcool, mais ils peuvent descendre à un peu moins de 10. C'est avec l'acétone que j'ai obtenu le meilleur rendement, probablement parce que l'extractiou de l'alcool est facile dans ce cas.

La formation de composés acétyléniques vrais au cours de la réaction des aldéhydes ou cétones sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène peut être attribuée, comme je le fais, à une action sur une seule des deux extrémités de la chaîne $BrMgC\equiv CMgBr$, mais on l'expliquerait aussi en admettant la présence dans l'éther d'un dérivé monomagnésien $BrMgC\equiv CH$.

Je ne crois pas que cette explication soit ici la bonne, car si on emploie une molécule d'aldéhyde par atome de magnésium le rendement en composé acétylénique vrai est toujours diminué et souvent réduit à rien. M. Dupont, qui dans mon laboratoire avait employé des aldéhydes et des cétones dans cette proportion, n'a jamais rencontré de composés acétyléniques vrais, bien qu'il les ait cherchés *(loc. cit).*

On peut d'ailleurs citer des exemples du cas où un réactif n'a agi que sur une des deux fonctions d'un dérivé dimagnésieu mixte. C'est ainsi qu'avec le dérivé du bromure de pentaméthylène agissant sur le propylène dibromé $CH^2=CBr.CH^2Br$, j'ai obtenu en quantité importante le composé $CH^3(CH^2)^5CBr=CH^2$. Il a fallu que le bromure non saturé n'ait agi que sur une seule des deux fonctions magnésiennes, car un dérivé monomagnésien $CH^2Br(CH^2)^3.CH^2MgBr$ n'aurait pu donner que l'halogénure $CH^2Br(CH^2)^5CBr=CH^2$ (et je n'ai même pas rencontré celui-ci).

On pourrait admettre, il est vrai, que sous l'action d'un peu d'humidité, le dimagnésien se serait transformé en un monomagnésien $CH^3.(CH^2)^3.CH^2MgBr$, mais cela n'infirmerait pas la thèse soutenue ici, puisque il s'agirait d'une action, celle de l'eau, effectuée sur une seule des deux fonctions magnésiennes.

Je pourrais également, en faveur de la même thèse, faire état de la formation du composé $BrMg(CH^2)^{10}MgBr$ lors de l'action du bromure de pentaméthylène sur le magnésium additionné d'éther.

Voici la liste des alcools que j'ai préparés par la méthode qui vient d'être décrite. Un seul d'entre eux avait déjà été obtenu par d'autres, mais par une autre méthode. Moi-même, j'avais obtenu les alcools $CH\equiv C.CHOH.R^nH^{2n+1}$ d'une façon différente. J'indique l'endroit où a été faite la première mention de chacun de ces corps.

$CH\equiv C.CHOH.CH^3$ (*C. R.*, t. **150**, p. 113, par action de la potasse sur $CH^2=CBr.CHOH.CH^3$), ici à partir de l'aldéhyde ordinaire, Eb. = 106°5-107°,5. A 20°, $d = 0{,}8858$; $n_D = 1{,}4265$. R. M. 20.20. Cryoscopie 71 (toutes les cryoscopies en solution acétique) C 67,91 ; H 8,61 0/0.

$CH\equiv C.CHOH.CH^2Cl$ (*C. R.*, t. **179**, p. 1606) à partir de l'aldéhyde chlorée. Eb. = 60° sous 12 mm. A 21° $d = 1{,}171$; $n_D = 1{,}475$; R. M. 25,13. Cryoscopie 106 ; Cl 34,02 0/0. De cette chlorhydrine on passe facilement au glycol $CH\equiv C.CHOH.CH^2OH$ et à ses dérivés (*C. R.*, t. **180**, p. 442).

$CH{\equiv}C.CHOH.CHCl.CH^2Cl$. (*C. R.*, t. **179**, p. 1606) à partir du dichlorure d'acroléine. par distillation dans la vapeur d'eau après expulsion de l'éther. Eb. = 91° sous 12 mm. à 23°,5, $d = 1{,}306$; $n_D = 1{,}500$; R. M = 34,45. Cryoscopie 152; Cl 46,29 0/0. De ce corps on passe à divers dérivés de la glycérine $CH{\equiv}C.CHOH.CHOH.CH^2OH$ (*C. R.*, t. **181**, p. 557).

$CH{\equiv}C.CHOH.CH{=}CH^2$ (*C. R.*, t. **182**, p. 637) à partir de l'acroléine par distillation de l'extrait éthéré au bain de sel, sous pression réduite, Eb. = 128°,5 — 129°,5. A 23° $d = 0{,}9175$; $n_D = 1.4525$; R. M. = 24,14. Cryoscopie 85. C 72,99, H 7,48 0/0. Donne un hexabromure cristallisé fus. 77-79°.

$CH{\equiv}C.CHOH.CBr{=}CH^2$ à partir de l'acroléine bromée, par distillation de l'extrait éthéré dans la vapeur d'eau. Eb. = 78-79° sous 17 mm. A 18° $d = 1{,}501$; $n_D = 1{,}5135$; R. M. = 32,26. Cryoscopie 164. Br 0/0 49,57. Se résinifie par contact avec les lessives alcalines tièdes à 10 0/0.

$CH{\equiv}C.COH.(CH^3)^2$ (Hess et Munderloh par action de l'acétylène sodée sur l'acétone, *D. ch. G.*, t. **51**, p. 377; et Scheibler et Fischer par action de l'acétylène sur l'acétone sodée par l'amidure de sodium, *D. ch. G.*, t. **55**, p. 2903). A 15°,5, $d = 0{,}8637$; $n_D = 1{,}4242$; R. M. = 24,81. Cryoscopie 83, C 70,71, H, 9,51 0/0. Eb. 103-105°. J'ai pu solidifier cet alcool, il fond entre — 3°,5 et — 3°. Il n'est pas apparu de produits de condensation de l'acétone, tandis qu'il s'en fait dans les méthodes au sodium.

$CH{\equiv}C.CHOH.C^6H^5$. Se fait à partir de l'aldéhyde benzoïque. Après action de celle-ci sur le magnésien et acidulation on voit se déposer des cristaux d'un premier glycol, on filtre, puis chasse l'éther, il se dépose alors des cristaux d'un deuxième glycol (G. Dupont) mais il reste un liquide épais. On le chauffe dans un courant de vapeur d'eau, ce qui chasse l'aldéhyde inaltérée, s'il en reste. On continue comme il a été dit au début de ce mémoire, et on recueille l'alcool, que l'on redistille. Eb. = 114-115° sous 18 mm. A 18°,5, $d = 1{,}053$; $n_D = 1{,}548$; R. M. = 39,81. Cryoscopie 127. C 81,01 H 6,47 0/0.

Tous les alcools précédents dissous dans l'eau précipitent le nitrate d'argent ammoniacal, et le réactif mercurique de Johnson (*Am. Journ.*, t. **48**, p. 469). Ils colorent peu à peu en jaune le chlorure cuivreux humide. Sauf l'alcool dérivé de l'acétone, leurs solutions aqueuses précipitent le chlorure cuivreux ammoniacial et le nitrate d'argent alcoolique (il n'en est pas de même avec les polyols acétyléniques dérivés des alcools chlorés précédents).

Je signalerai encore que l'aldéhyde $CH^2Cl.CH^2.CHO$ réagit comme les autres, mais que l'aldéhyde $CH^2Br.CBr^2.CHO$ fournit principalement l'alcool $CH^2{=}CBr{-}CHOH.C{\equiv}CH$ par perte, au cours du contact avec le dérivé magnésien, de deux atomes de brome, genre d'enlèvement dont j'ai signalé d'autres exemples, ainsi que M. Bourguel. Il paraît se faire cependant aussi de l'alcool $CH{\equiv}C.CHOH.CBr^2.CH^2Br$ mais il faudrait pour bien étudier ce dernier corps disposer d'un vide très poussé, 3 mm. sont encore trop.

N° 98. — Sur la pyrogénation de l'acide formique; par M. J. A. MULLER et Mlle E. PEYTRAL.

(25.5.1926.)

Dans un mémoire antérieur (1) nous avons établi que l'acide formique, porté brusquement à haute température, commence par se scinder en volumes égaux d'anhydride carbonique et d'hydrogène et que ces deux gaz réagissent ensuite l'un sur l'autre avec formation de volumes égaux d'eau et d'oxyde de carbone.

Dans le mémoire dont il s'agit, nous avions admis qu'au bout d'un temps suffisamment long, la réaction de l'anhydride carbonique sur l'hydrogène pouvait devenir totale. Or un examen plus attentif des résultats des analyses de gaz, donnés dans notre mémoire, montre qu'il ne saurait en être ainsi; en effet, il résulte des deux dernières expériences, relatées dans ce travail (2) que pour une vitesse moyenne de passage des gaz dans le tube en platine chauffé vers 1150°, à raison d'une molécule-milligramme environ par seconde, le coefficient de décomposition de l'anhydride carbonique n'était que de 0,47, alors que la décomposition de la molécule primitive d'acide formique était déjà presque totale.

D'autre part, dans un travail déjà ancien d'Armand Gautier sur l'action de l'oxyde de carbone au rouge sur la vapeur d'eau (3), ce savant rapporte les travaux d'Oscar Hahn relatifs à une étude de la variation, avec la température, de la constante d'équilibre de la réaction limitée :

$$CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O \qquad (1)$$

Il résulte de cette étude de Hahn que, vers 780°, la constante d'équilibre de cette réaction est sensiblement égale à l'unité. Or cette température de 780° est certainement voisine de la température moyenne atteinte par les gaz traversant notre tube en platine chauffé, de sorte que dans nos expériences, la constante d'équilibre de la réaction précédente (4) devait aussi être égale à l'unité, ou voisine de l'unité.

Si nous tenons à apporter ici cette rectification, ce n'est pas pour modifier les conclusions auxquelles nous étions arrivés au sujet de la décomposition primaire de la molécule d'acide formique portée brusquement à température élevée, car ces conclusions subsistent, que les réactions subséquentes des produits de la décomposition soient limitées ou non.

Mais nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner, surtout au point de vue théorique, la mise en état d'équilibre de notre sys-

(1) *Bulletin* (4), 1921, t. **29**, p. 34.
(2) *Loc. cit.*, p. 36.
(3) *Bulletin* 1906, t. **35**, p. 930.
(4) Aux températures très élevées, cette réaction se complique de la dissociation de l'eau et de l'anhydride carbonique, dissociations elles-mêmes suivies de celle de l'oxyde de carbone.

tème, uniquement composé à l'origine du temps, d'acide formique ; d'autant plus que cette mise en état d'équilibre nous permet d'insister sur ce point que, dans l'étude des décompositions pyrogénées à température élevée, il est indispensable d'étudier la nature des produits de la décomposition obtenus au bout de temps très courts.

A 780° et 760 mm., une molécule-gramme d'acide formique, supposé non décomposé, occupe un volume égal à $v = 86^{lit},5$. Le volume V du système, à l'époque t, où le coefficient de la réaction :

(2) $$HCO^2H = CO^2 + H^2$$

est égal à x, a donc pour expression :

$$V = v(1 + x).$$

On a du reste (1) :

(3) $$x = 1 - e^{-\lambda t}$$

En prenant pour unité de temps le centième de seconde, le coefficient de vitesse λ est égal à 5,2.

En désignant par χ la fraction moléculaire d'anhydride carbonique décomposé, depuis l'origine du temps, la concentration moléculaire de ce gaz dans le système, à l'instant t, est égale à :

$$\frac{x - \chi}{V}$$

Cette concentration est aussi celle de l'hydrogène, au même instant.

Enfin, à la même époque, la concentration de l'oxyde de carbone, égale à celle de l'eau, a pour expression :

$$\frac{\chi}{V}$$

Comme il s'agit ici d'une réaction bimoléculaire limitée, l'augmentation de la concentration du système en oxyde de carbone et en eau, à l'époque t, pendant le temps dt, est égale à :

$$d\frac{\chi}{V} = \left[k_1\left(\frac{x-\chi}{V}\right)^2 - k_2\left(\frac{\chi}{V}\right)^2\right]dt$$

Dans cette équation k_1 et k_2 désignent les coefficients de vitesse des réactions directe $\rightarrow$ et inverse dont il s'agit.

Puisque la constante d'équilibre de cette réaction est égale à l'unité, on a :

$$\frac{k_1}{k_2} = 1$$

d'où : $$k_1 = k_2 = k$$

(1) *Loc. cit.*, p. 38.

En remarquant alors que l'on a aussi :

$$V = v(1 + x),\ dV = v dx = v\lambda e^{-\lambda t} dt = v\lambda(1 - x) dt$$

et en posant : $\frac{2k}{v} = c$

on trouve, pour l'expression de la vitesse de réaction, la relation suivante :

$$(4) \qquad \frac{d\chi}{dt} = \frac{\chi\lambda(1 - x) + cx\left(\frac{x}{2} - \chi\right)}{1 + x}$$

De deux expériences très concordantes, relatées dans notre mémoire antérieur, p. 36, on déduit, pour les fractions moléculaires d'anhydride carbonique réduit à l'état d'oxyde de carbone, c'est-à-dire pour les valeurs des rapports $\frac{\chi}{x}$, les nombres suivants :

Exp. I : $\frac{CO}{CO + CO^2} = \frac{14,3}{14,3 + 44,8} = 0,242$, au bout du temps 0,176

Exp. II : $\frac{CO}{CO + CO^2} = \frac{14,1}{14,1 + 44,9} = 0,239$, au bout du temps 0,183

soit, en moyenne 0,24, au bout du temps 0,18. Du reste l'équation (3) donne au bout de ce temps, $x = 0,608$; il en résulte pour χ la valeur $0,24 \times 0,608 = 0,146$.

Quant à la constante c de l'équation (4), on la détermine par tâtonnements, ainsi qu'il suit : d'après la forme probable de la courbe qui représente les variations de χ avec le temps, on détermine par la méthode graphique quelle est la valeur approchée de la tangente à cette courbe au point $t = 0,18$ et $\chi = 0,146$, d'où d'après l'équation (4) on déduit alors une valeur approchée de c; on divise ensuite l'intervalle de temps 0,18 à 0 en six intervalles égaux à 0,03 et l'on détermine successivement en appliquant l'équation (4), les valeurs de χ aux époques 0,15, 0,12..., zéro; on trouve ainsi généralement pour χ, à l'époque initiale, une valeur différente de zéro; on modifie alors un peu la valeur de c et l'on recommence les calculs, pour déduire des deux dernières différences à zéro, ainsi trouvées, la nouvelle modification proportionnelle à apporter à la valeur de c.

Dans une seconde série d'essais, on procède de même, mais en doublant le nombre des intervalles entre 0,18 et zéro. Enfin, dans une troisième série, on divise l'espace de temps 0,18 à 0,06 et l'espace 0,03 à zéro en intervalles de 0,015 comme dans la seconde série d'essais, mais l'espace 0,06 à 0,03, — où les variations de $\frac{d\chi}{dt}$ avec le temps sont les plus grandes, — est divisé en quatre intervalles de 0,0075.

On a ainsi trouvé pour la constante c, dans les trois séries d'essais, les valeurs suivantes : 17,6, 18,8 et enfin 18,97.

La valeur de c étant connnue, on en déduit celle du coefficient de la réaction réversible : on a :

$$k = \frac{cv}{2} = \frac{18,97 \times 86,5}{2} = 820,5$$

A cause de la température élevée à laquelle se trouve soumis le système, la valeur de k est, on le voit, relativement très grande.

Sur le tableau suivant on donne les principaux résultats obtenus pour les valeurs de χ et de x en fonction du temps, dont l'unité adoptée est le centième de seconde.

Bien que les nombres dont il s'agit aient été calculés, en général, avec quatre chiffres, on ne donne les résultats qu'avec deux chiffres seulement, parce que la méthode expérimentale employée pour obtenir les données du calcul ne comporte pas une précision plus grande :

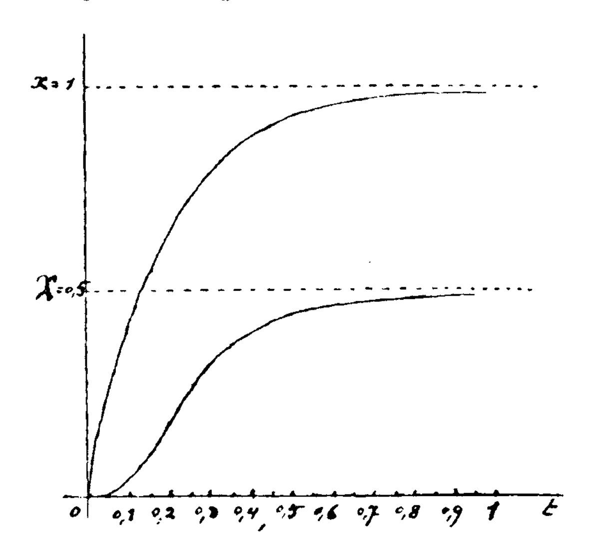
Temps	x	χ	$x - \chi$
0	0	0	0
0,05	0,23	0.01	0,22
0,10	0,41	0,05	0,36
0,15	0,54	0,11	0,43
0,20	0,65	0,17	0,48
0,25	0,73	0,24	0,49
0,30	0,79	0,32	0,47
0,35	0,84	0,36	0,48
0,40	0,88	0,39	0,49
0,45	0,90	0,42	0,48
0,50	0,93	0,44	0,49
0,55	0,94	0,45	0,49
0,60	0,95	0,46	0,49
0,65	0,97	0,47	0,50
0,70	0,97	0,48	0,49
0,75	0,98	0,48	0,50
0,80	0,98	0,49	0,49
0,90	0,99	0,49	0,50
∞	1	0,5	0,5

La moyenne des résultats des expériences III et IV, relatées dans notre premier mémoire, donne. au bout du temps 0,34 une valeur de χ égale à 0,39 alors que, d'après le tableau précédent, cette valeur serait égale à 0,35. De même, la moyenne des résultats des expériences IV et V donne, au bout du temps 0,52, $\chi = 0,47$, alors que le tableau indique $\chi = 0,45$. Les concordances entre les valeurs de χ calculées et les valeurs moyennes observées sont un peu moins bonnes que celles trouvées dans notre mémoire antérieur, pour les valeurs de x. La cause de ces différences est surtout due à ce fait que le coefficient de vitesse de décomposition de l'acide formique n'est égal qu'à 5.2, en adoptant le centième de seconde comme

unité d'intervalle de temps, alors que le coefficient de vitesse de la réaction qui nous occupe ici est 158 fois plus grand : la vitesse de cette réaction est donc plus sensible que la vitesse de décomposition de l'acide formique aux variations de température qui existent toujours d'une expérience à l'autre.

Les courbes suivantes, x et χ, traduisent graphiquement les nombres du tableau précédent.

Sur ces graphiques, l'unité de temps ou de masse moléculaire est représentée par une longueur de 50 mm.



L'inspection du tableau précédent et des courbes ci-dessus nous montre d'abord que, dans les premiers moments de la variation du système, la seule modification de ce système consiste en la scission de la molécule d'acide formique en une molécule d'anhydride carbonique et une molécule d'hydrogène. A partir de $t = 0{,}05$, la courbe χ se relève et, pour $t = 0{,}19$ et $\chi = 0{,}159$, elle passe par son point d'inflexion où la tangente à la courbe atteint son maximum qui est égal à 1,321. Au delà de ce point, les courbures des courbes x et χ sont de même sens et, pour les valeurs du temps supérieures à 0,40, les deux courbes sont d'autant plus près d'être parallèles que le temps considéré est plus grand. En effet, déjà à partir de $t = 0{,}40$, on a sensiblement :

$$x - \chi = \text{constante}$$

d'où :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\chi}{dt}$$

Au point de vue chimique, le parallélisme approximatif des deux courbes x et χ, au delà de $t = 0{,}40$, signifie qu'à partir de cet instant les masses d'anhydride carbonique et d'hydrogène, provenant de la scission de la molécule d'acide formique, réagissent à peu

près au fur et à mesure de leur formation, avec production de masses équivalentes d'oxyde de carbone et d'eau,

Enfin, au bout de l'unité de temps, c'est-à-dire d'un centième de seconde environ, l'équilibre du système, qui correspond à son potentiel thermodynamique maximum dans son état actuel, est pratiquement atteint. Le système gazeux dont il s'agit est alors sensiblement composé de quantités équimoléculaires d'anhydride carbonique, d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'eau.

Mais les considérations précédentes suggèrent une remarque plus importante et plus générale.

On vient de voir que l'état d'équilibre de notre système, porté brusquement à température élevée, est pratiquement atteint en un centième de seconde environ. Si donc on avait fait une série d'expériences où les durées de chauffe eussent toujours dépassé un centième de seconde, c'est-à-dire pour lesquelles les vitesses moyennes de passage des gaz dans le tube en platine chauffé eussent toujours été moindres qu'une demi-molécule-milligramme par seconde, on eût constaté des états identiques du système, au bout de ces temps différents, mais dépassant tous un centième de seconde. Dans ce cas, il eût été impossible de savoir que le système n'arrive à son état d'équilibre que grâce à deux transformations successives, comme c'est réellement le cas.

On voit donc, d'après cela, combien il est nécessaire, dans l'étude des décompositions brusques, à température élevée, de déterminer l'état des systèmes au bout de temps très courts, à cause des valeurs élevées des coefficients de vitesse de décomposition de la réaction, coefficients qui sont, on le sait, sensiblement des fonctions exponentielles de la température absolue, c'est-à-dire du potentiel thermique.

N° 99. — Condensation des éthers maloniques avec les éthers acétylacétiques (II) (1);

par MM. H. GAULT et L. KLEES.

(27.3.1926.)

Condensation des éthers acétylacétiques sodés avec les éthers maloniques halogénés.

A) ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE SODÉ ET ÉTHER MALONIQUE BROMÉ.

Préparation de l'éther malonique bromé.

Nous avons préparé l'éther malonique bromé par bromuration directe de l'éther malonique, en suivant les indications de Knoevenagel (2).

On fait couler une molécule de brome (160 gr.) goutte à goutte

(1) Voir ce *Bull.*, p. 883.
(2) *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1335.

dans une molécule (160 gr.) d'éther malonique. La réaction doit être amorcée en chauffant légèrement, elle se poursuit ensuite facilement à température ordinaire.

Le brome se fixe par substitution en donnant lieu à un dégagement abondant d'acide bromhydrique.

La bromuration terminée, on reprend le produit à l'éther, la solution éthérée est lavée au bicarbonate de sodium et à l'hyposulfite pour enlever l'acide bromhydrique et les traces de brome libre; on sèche ensuite sur du sulfate de sodium et on chasse l'éther au B.-M.

Le produit brut est distillé sous 11 mm. L'éther malonique bromé passe entre 119 et 121°. La distillation est menée de sorte que l'on recueille une à deux gouttes par seconde. (Rendement en produit rectifié 85 à 90 0/0.)

A pression ordinaire, le produit passe entre 224 et 225° (température non corrigée). Il est à noter que cette température ne correspond pas avec les données fournies par Bischof ($E_{25} = 150\text{-}152°$). (E. à pression ordinaire 233 à 235°).

Dosage de Br. — Subst., 0gr,4506; AgBr, 0gr,3500; Br 0/0, 33,6. — Calculé pour $C^7H^{11}O^4Br$ (M = 139) : Br 0/0, 33,44.

Condensation de l'éther malonique bromé avec l'éther acétylacétique sodé.

Mode opératoire. — On dissout 11gr,5 de sodium (0mol,5) dans 500 cc. d'alcool absolu. On plonge ensuite le ballon dans lequel on opère dans un mélange réfrigérant glace et eau et on attend, pour éviter une alcoolyse de l'éther acétylacétique, que la solution d'éthylate de sodium soit bien froide. On ajoute ensuite 0mol,5 (65 gr.) d'éther acétylacétique. L'éther acétylacétique sodé qui se forme est soluble dans l'alcool, la solution prend une teinte jaunâtre. On la laisse en repos pendant plusieurs heures, puis on ajoute toujours à froid et goutte à goutte 0mol,5 (120 gr.) d'éther malonique bromé en agitant constamment. La liqueur se trouble lorsque l'on a ajouté tout l'éther malonique bromé et le bromure de sodium bien cristallisé se dépose.

Le contenu du ballon se colore lentement en rouge brun. Au bout de un à deux jours, le mélange est devenu complètement neutre.

On chasse l'alcool au B.-M. dans le vide et on essore le bromure de sodium formé. On retrouve la quantité théorique (51 gr.).

L'huile brute est ensuite reprise à l'éther, on lave la solution éthérée d'abord à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau ; on sèche et on chasse l'éther.

Produits de la condensation.

a) *Éther éthanetétracarbonique.* — L'huile obtenue avec un rendement de 85 0/0 laisse déposer de l'éther éthanetétracarbonique en proportions variables (en moyenne 3 0/0).

On peut toutefois empêcher la formation de l'éther éthanetétracarbonique en ajoutant, au cours de la condensation, l'éther malo-

nique bromé lentement dans le mélange bien refroidi. C'est ainsi que dans un essai, où nous avons introduit le malonate d'éthyle bromé à raison de 20 gouttes tous les quarts d'heure, nous n'avons pas constaté la présence d'éther éthanetétracarbonique.

b) *Ether malonique.* — Après avoir essoré l'éther éthanetétracarbonique, on soumet l'huile brute à une distillation fractionnée sous 8 mm. Pour faire le vide nous avons utilisé une pompe à vapeur de mercure; on peut aussi distiller l'huile sous 15 mm. en se servant d'une trompe à eau, mais dans ce cas le résidu de distillation est plus abondant.

Environ 35 0/0 de l'huile passent jusqu'à 100°. Cette portion est constituée par l'éther malonique, caractérisé facilement par sa transformation en acide malonique.

Puis la température monte rapidement, la pression tombe à 25 mm. De 160 à 200°, on recueille 20 à 25 0/0 d'huile qui laisse déposer de l'éther éthanetétracarbonique en proportions variables et qui colore le perchlorure de fer en violet sale sans donner de dérivés cétoniques. La saponification de cette huile intermédiaire ne fournit pas d'acide lévulique. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette fraction intermédiaire.

c) *Ether diacétylpropanetétracarbonique.* — A partir de 200°, la température monte plus lentement et le vide s'améliore.

De 200 à 240° sous 15 mm., on recueille 35 0/0 d'une huile visqueuse, jaunâtre, soluble dans les dissolvants organiques ordinaires. Au bout de quelques jours, elle laisse déposer des traces d'éther éthanetétracarbonique.

Rectification de la fraction 200 à 240° 15 mm. — La fraction supérieure est rectifiée sous 8 mm. dans un ballon à tubulure latérale sans chicane. La température semble monter plus lentement de 224 à 229° sous 8 mm. Cette fraction isolée ne colore pas le perchlorure de fer.

L'examen analytique nous conduit à admettre qu'elle est constituée par l'éther diacétylpropanetétracarbonique, résultant de la condensation de 2 mol. d'éther acétylacétique avec 1 mol. d'éther malonique, auquel nous attribuons l'une des formules suivantes :

```
  CH³-CO-CH-COOC²H⁵            CH³-CO-CH-COOC²H⁵
         |                             |
C²H⁵OOC-C-COOC²H⁵              CH³-CO-C-COOC²H⁵
         |                             |
  CH³-CO-CH-COOC²H⁵           C²H⁵OOC-CH-COOC²H⁵
```

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2306; CO^2, 0gr,4701; H^2O, 0gr,1345; C 0/0, 55,60; H 0/0, 6,48. — Calculé pour $C^{19}H^{28}O^{10}$ (M = 418) : C 0/0, 54,80; H 0/0, 6,73.

Deux autres dosages de carbone et d'hydrogènes effectués sur la fraction passant dans le même intervalle de température, mais provenant d'une autre condensation ont donné :

C 0/0 : 56,09 et 56,10 0/0
H 0/0 : 6,50 et 6,47 0/0

Poids moléculaires. — Subst., 0gr,9045; acide acétique, 20gr,10; Δ = 0,425 M = 413. — Calculé : M = 416.

Dosage du groupe éthoxyle. — Le dosage microanalytique du groupe éthoxyle par la méthode de Pregl a donné pour notre produit, ainsi que pour des composés connus, des résultats toujours trop faibles.

Macrodosage d'après Zeisel Fanto :

S : $0^{gr},4446$; AgI : $0^{gr},9623$; Ind. trouvé : 41,57
S : $0^{gr},1985$: AgI : $0^{gr},4298$; Ind. trouvé : 41,59

Ind. calculé pour $C^{19}H^{25}O^{10}$: 43,26.

Il est probable que l'éther diacétylpropanetétracarbonique a été altéré légèrement pendant le fractionnement (décomposition constatée au cours de la distillation), ce qui explique les divergences entre les résultats théoriques et les résultats analytiques obtenus pour le dosage du carbone et de l'indice d'éthoxyle.

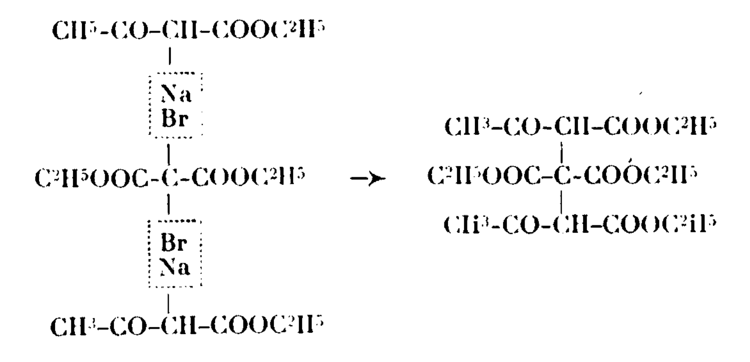
Propriétés chimiques. — Les saponifications de ce produit par l'acide chlorhydrique et par les bases, ne nous ont pas permis de tirer des conclusions relatives à la constitution de cet éther; en effet, toutes les hydrolyses sont excessivement lentes et donnent lieu à la formation de quantités notables de résine. Les autres produits, qui ont été isolés, sont des gommes épaisses incristallisables.

Enfin, nous n'avons pu caractériser ni la forme énolique, ni la forme cétonique de cet éther (réaction négative avec le perchlorure de fer, absence de dérivés cétoniques solides).

Hypothèses sur le mécanisme de la formation de l'éther malonique et de l'éther diacétylpropanetétracarbonique.

Trois hypothèses permettent d'expliquer la formation simultanée, au cours de la réaction, de l'éther malonique et du produit de condensation trimoléculaire.

1re hypothèse. — On peut admettre que l'éther malonique bromé est en réalité un mélange d'éther malonique dibromé et d'éther malonique. L'éther dibromé réagirait ainsi normalement avec deux molécules d'éther acétylacétique sodé :



Mais l'éther malonique bromé distille très régulièrement sous 11 mm. à la température constante de 119 à 121°, ce qui ne serait pas le cas pour un mélange.

Lorsque l'on soumet, d'autre part, l'éther malonique bromé à la saponification on n'observe la formatiou d'aucune trace d'acide malonique.

Hydrolyse de l'éther bromomalonique. — On effectue la saponification de l'éther bromomalonique par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition. Cette hydrolyse détermine un dégagement d'anhydride carbonique, elle est à peu près terminée au bout de quatre heures. On recueille, après évaporation de l'acide chlorhydrique dans le vide au B.-M., un produit cristallisé déliquescent qui a été identifié avec l'acide acétique monobromé. (Rt 30 0/0.) Le point de fusion de ce produit et celui du mélange avec l'acide monobromacétique pur sont identiques (F. 48°).

Les eaux acides qui ont passé à la distillation dans le vide renferment de l'acide monobromacétique qui a été entraîné par la vapeur d'eau et que l'on peut extraire par évaporation de ces eaux au B.-M.

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{array}{c}Na\\Br\end{array}} \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow NaBr + \begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \uparrow \\ +\,Br \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \downarrow \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ Br \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ether malonique} \\ + (CH^2COOC^2H^5)^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{array}{c}Br\\Na\end{array}} \\ | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array} \rightarrow NaBr + \begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Remarque : Il est à remarquer que l'éther bromomalonique, au cours même de la saponification acide à chaud, perd de l'anhydride carbonique alors que l'éther malonique s'hydrolyse sans décomposition en acide malonique lequel ne se décompose que vers 130° en anhydride carbonique et en acide acétique.

2e hypothèse. — On peut admettre qu'il se forme d'abord le produit de condensation bimoléculaire par condensation d'une molécule d'éther acétylacétique avec une molécule d'éther malonique.

Ce composé se bromerait ultérieurement par l'action directe de l'éther malonique bromé qui regénérerait ainsi du malonate d'éthyle.

Le dérivé bromé résultant de cette réaction se condenserait avec une seconde molécule d'éther acétylacétique sodé en donnant naissance à l'éther diacétylpropanetétracarbonique conformément au schéma ci-dessus.

Remarque : Pour vérifier cette hypothèse nous avons essayé de faire réagir en milieu alcoolique l'éther malonique bromé sur l'éther éthylidènehydroxy-éthanedicarbonique et sur l'éther acétyléthanetricarbonique correspondant à la forme cétonique.

Au bout de deux jours on distille les mélanges sous 15 mm. et on retrouve intégralement l'éther malonique bromé ainsi que les deux éthers tautomériques.

Ces essais ne militent nullement en faveur de cette seconde hypothèse.

3e hypothèse. — On peut admettre que l'éther malonique bromé brome directement l'éther acétylacétique sodé, en donnant naissance à l'éther acétylacétique bromé et sodé d'après le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \mathrm{Na} \\ | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \uparrow \\ +\ \mathrm{Br} \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \mathrm{Na} \\ | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ \mathrm{Br} \\ \\ +\ C^2H^5OOC\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Une molécule de cet éther bromé et sodé se condenserait avec une molécule d'éther malonique bromé et avec une molécule d'éther acétylacétique sodé en fournissant l'éther diacétylpropanetétracarbonique (voir le schéma ci-dessous).

Cette hypothèse s'accorde avec une réaction étudiée par Ruhemann qui présente quelques analogies avec les anomalies observées au cours de notre réaction.

Cet auteur (1) a fait réagir l'éther méthylmalonique bromé sur l'éther malonique sodé. Cette condensation régénère de l'éther

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2358.

$$
\begin{array}{c}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
| \\
Br \\
Na \\
| \\
CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
| \\
Br \\
Na \\
| \\
CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\
CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
$$

méthylmalonique et il se forme comme produit principal de l'éther éthylènetétracarbonique :

$$
\begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{array} \!\!> C = C < \!\! \begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{array}
$$

D'après Ruhemann, il y aurait échange entre les atomes de brome de 2 molécules d'éther méthylmalonique bromé et les atomes d'hydrogène de deux molécules d'éther malonique sodé (analogie avec notre hypothèse III :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
2C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
| \\
Br \\
\\
2C^2H^5COOC\text{-}CHNa\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
2C^2H^5COOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
+
\begin{array}{c}
Na \\
| \\
2C^2H^5COOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
| \\
Br
\end{array}
$$

Deux molécules d'éther malonique bromé et sodé se souderaient, par mise en liberté de bromure de sodium, en donnant naissance à l'éther éthylènetétracarbonique :

$$
\begin{array}{c}
C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
Na \;\; Br \\
Br \;\; Na \\
C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
\| \\
C^2H^5OOC\text{-}C\text{-}COOC^2H^5
\end{array}
$$

Remarque : Nous insistons sur la différence capitale que présentent ces réactions suivant que l'on part de l'éther malonique chloré ou bromé.

Dans les mêmes conditions expérimentales, l'éther malonique chloré fournit le produit de condensation normal :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

tandis que l'éther malonique bromé donne lieu à la formation du produit trimoléculaire.

La différence qui existe entre ces deux réactions peut s'expliquer par la différence de l'affinité du chlore et du brome par rapport au même carbone central de l'éther malonique.

Cette affinité étant plus faible dans le cas du brome, celui-ci peut migrer facilement et donner lieu à la réaction indiquée ci-dessus. Le chlore de l'éther malonique chloré, grâce à une affinité plus grande pour le carbone, est moins mobile et il ne se forme dans ce cas que le produit bimoléculaire normal.

Condensation des éthers alcoylmaloniques bromés avec les éthers acétylacétiques sodés.

Préparation des éthers alcoylmaloniques.

Nous avons préparé les éthers alcoylmaloniques par la méthode classique (Bischoff, Konrad), c'est-à-dire par condensation en milieu alcoolique de l'éther malonique sodé avec les iodures alcooliques.

Ether méthylmalonique. — On condense $0^{mol},5$ de malonate d'éthyle sodé en suspension dans 250 cc d'alcool avec l'iodure de méthyle ($0^{mol},5$ mol. + 20 0/0 d'excès). On chauffe le mélange au B.-M. jusqu'à neutralité (environ 12 heures).

Il faut attendre que la réaction soit complète dans le but d'éviter autant que possible le mélange d'éther malonique et d'éther méthylmalonique impossibles à séparer en raison du voisinage de leur point d'ébullition.

Il se forme comme produit accessoire au cours de cette condensation de l'éther éthanetétracarbonique. Giovanni Roméo (1) admet que les iodures alcooliques mettent en liberté une petite quantité d'iode qui, agissant normalement sur l'éther malonique sodé, fournit l'éther éthanetétracarbonique.

Après un traitement convenable on récupère une huile brute, colorée en rouge brun. Cette coloration est due à des traces d'iode mis en liberté au cours de la réaction. L'iode provoque des irrégularités pendant la distillation et souille le produit distillé. Il est recommandable de débarrasser l'huile brute de l'iode par un lavage à l'hyposulfite de soude.

Rendement en éther méthylmalonique distillé 65 0/0.

Ether éthylmalonique. — On opère dans des conditions expérimentales identiques pour préparer l'éther éthylmalonique. Cet

(1) *Gazz.*, 1905, t. 35, p. 115.

éther renferme une portion non négligeable d'éther malonique initial.

Bromuration des éthers alcoylmaloniques. — On brome directement les éthers alcoylmaloniques en présence d'une trace d'iode qui joue le rôle de catalyseur. Le composé bromé est traité de la même façon que l'éther malonique bromé.

Le rendement en produit rectifié est de 90 0/0.

Condensation de l'éther méthylmalonique bromé avec l'éther acétylacétique sodé.

On condense à froid $0^{mol},2$ d'éther méthylmalonique bromé avec $0^{mol},2$ d'éther acétylacétique sodé dissous dans 200 cc. d'alcool. Au bout de 3 jours le mélange est devenu neutre : l'huile brute obtenue avec un rendement de 85 0/0 est distillée sous 15 mm.

De 95 à 100°, on recueille environ 30 0/0 d'éther méthylmalonique que l'on caractérise par hydrolyse acide et transformation en acide méthylmalonique.

A partir de 110°, la température monte rapidement.

De 205 à 240° sous 15 mm., on recueille 43 0/0 d'huile colorant le perchlorure de fer et ne donnant pas de dérivés cétoniques.

La haute température à laquelle ce produit passe à la distillation fait prévoir que cette huile est constituée par un composé à poids moléculaire très élevé.

La saponification de cette huile par l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition ne donne pas d'acide méthyllévulique : on obtient une pâte incristallisable.

Cette condensation présente beaucoup d'analogies avec la condensation de l'éther malonique bromé avec l'éther acétylacétique sodé, et dans les deux cas le mécanisme de la réaction est probablement le même.

Condensation de l'éther méthylacétylacétique sodé avec le malonate d'éthyle bromé.

On effectue la condensation en milieu alcoolique dans les conditions expérimentales ordinaires. En opérant sur $0^{mol},1$, on obtient avec un rendement de 80 0/0 (24 gr.) une huile brute qui laisse cristalliser 8 gr. d'éther éthanetétracarbonique (33 0/0). L'huile débarrassée de cet éther est fractionnée sous 15 mm. La portion supérieure passant entre 195 et 230° (30 0/0) n'est pas transformée en acide méthyllévulique par saponification acide.

Condensation de l'éther méthylacétylacétique sodé avec l'éther éthylmalonique bromé.

Cette condensation est effectuée dans les conditions ordinaires.

L'huile brute obtenue donne à la distillation 50 0/0 d'éther éthylmalonique qui par hydrolyse acide est transformé en acide éthylmalonique.

On recueille comme fraction supérieure une huile visqueuse jaunâtre qui distille de 200 à 240° sous 15 mm.

L'hydrolyse acide ne tranforme pas cette huile en acide α-éthyl-β-méthyllévulique.

Conclusions.

Dans toutes ces condensations, on constate que les éthers maloniques ou alcoylmaloniques cèdent facilement leur brome, soit en régénérant de l'éther malonique ou alcoylmalonique, soit en fournissant de l'éther éthanetétracarbonique, et en donnant naissance à des produits à poids moléculaire élevé qui passent à la distillation entre 200 et 240° sous 15 mm.

B) Éther malonique chloré et éther acétylacétique sodé.

Préparation de l'éther monochloromalonique :

$$C^2H^5OOC\text{-}CHCl\text{-}COOC^2H^5.$$

L'éther malonique monochloré a été préparé pour la première fois par Conrad et Bischoff (1) par chloruration directe de l'éther malonique.

Ces auteurs ont chauffé 32 gr. d'éther malonique jusqu'à 70-80° en faisant passer en même temps un courant assez rapide de chlore. Le liquide se colore d'abord en vert, puis, au moment où la substitution du chlore a lieu, la décoloration se fait instantanément et l'acide chlorhydrique commence à se dégager. La réaction ainsi amorcée se poursuit tout seul et le chauffage devient inutile. On continue la chloruration jusqu'au moment où le liquide se refroidit et reste coloré par un excès de chlore.

Les auteurs indiquent que les dosages de chlore effectués sur le produit rectifié passant entre 220°,5 et 221°,5 ont donné toujours des résultats trop élevés.

Nous avons nous-même préparé l'éther chloromalonique d'après les indications de Conrad et Bischoff légèrement modifiées.

En opérant sur des quantités plus importantes d'éther malonique (200-300 gr.) et en amorçant la réaction par chauffage jusqu'à 70-80° un courant de chlore assez rapide maintient facilement la température vers 75°.

Dans ces conditions, il se forme à côté du produit monochloré une quantité importante d'éther dichloré (2). Le produit de chloruration obtenu n'a pas de point d'ébullition fixe et passe presque entièrement entre 200 et 230°. Toutes les fractions passant dans cet intervalle de température renferment un pourcentage de chlore beaucoup trop élevé.

Comme une élévation de température favorise la formation de l'éther malonique dichloré, nous avons effectué la chloruration à une température aussi basse que possible.

(1) *Ann. Chem.*, 1881, t. **209**, p. 220.

(2) La chloruration de l'éther malonique à 120° donne exclusivement de l'éther dichloré. *D. ch. G.*, **24**, 2993, 1891.

En opérant sur 200 gr. d'éther malonique, nous avons constaté qu'il suffit d'élever la température du liquide jusqu'à 60-65° pour que la substitution du chlore s'effectue.

La réaction ainsi amorcée, on refroidit le ballon dans lequel on opère jusqu'à ce que la température du liquide s'abaisse et se trouve entre 30 et 40°. On règle le courant de chlore de façon que la température ne dépasse pas 45° (à peu près 2 bulles par seconde).

La chloruration terminée, on reprend le produit chloré à l'étber, la solution éthérée est lavée et séchée, l'éther est évaporé au B.-M. et le produit chloré est rectifié sous 11 mm. à l'aide d'une colonne Vigreux très forte. La presque totalité du produit passe entre 108° et 109°. (Rt 85-90 0/0.)

Dosage de Cl. — Subst., $0^{gr},2676$; AgCl, $0^{gr},1985$; Cl 0/0, 18,33. — Calculé pour $C^7H^{11}O^4Cl$ (M = 194,5) : Cl, 18,24.

Condensation de l'éther malonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé.

On verse à froid, pour éviter l'alcoolyse, $0^{mol},5$ (65 gr.) d'éther acétylacétique dans une solution alcoolique (400 cc.) d'éthylate de sodium ($0^{mol},5$) et on ajoute quelques heures plus tard et toujours à froid $0^{mol},5$ d'éther malonique chloré. Au début la solution reste limpide; au bout de quelques heures il se forme un léger louche provenant de la précipitation de chlorure de sodium.

Le mélange prend une couleur jaune orange; abandonné pendant 24 heures à la température du laboratoire, il est devenu complètement neutre. On le verse alors dans un excès d'eau glacée légèrement acidulée par l'acide sulfurique et on reprend à l'éther l'huile qui précipite. La solution éthérée, lavée, séchée et évaporée, laisse 118 gr. de résidu huileux (R^t 82 0/0). Cette huile brute est soumise à une distillation fractionnée dans le vide.

On recueille d'abord une fraction importante passant jusqu'à 110° sous 11 à 15 mm.

A ce moment, une décomposition partielle du produit fait baisser le vide de 15 à 80 mm. et la température monte rapidement vers 160°. La distillation devient ensuite régulière et la pression tombe à 15 — 20 mm.

Nous avons recueilli les fractions suivantes :

			gr
I.	120°	$11\text{-}25^{mm}$	40
II.	120-160°	$25\text{-}80^{mm}$	11
III.	160-195°	$15\text{-}20^{mm}$	48,5
IV.	Résidu		15

Nous avons négligé l'étude de la fraction I et II.

La fraction supérieure, constituée par une huile, se prend complètement en masse par refroidissement dans un mélange réfrigérant glace et sel.

Le produit solide, essoré, est dissous dans l'éther de pétrole à

chaud; il recristallise facilement par simple refroidissement (F. 34°).

L'examen analytique et l'étude chimique, ainsi que la réfraction moléculaire prouvent que ce produit correspond à l'isomère cétonique de l'éther acétyléthanetricarbonique :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Ce composé est donc un tautomère de l'éther résultant de la condensation en milieu toluénique de l'éther acétylacétique α-chloré avec l'éther malonique sodé et qui correspond à la forme énolique.

Dosage de C. et H. — Subst., 0gr,2171; CO^2, 0gr,4205; H^2O, 0gr,1338; C 0/0, 54,17; H 0/0, 7,02. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^7$ (M = 288) C 0/0, 54,16; H 0/0, 696.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,8134; acide acétique 17gr,97; Δ = 0,6; M = 294. — Calculé M = 288.

Action du perchlorure de fer. — La solution alcoolique de l'éther cristallisé n'est pas colorée par le perchlorure de fer, ce qui indique l'absence du groupe — OH énolique.

Saponification. — On effectue l'hydrolyse du produit cristallisé à l'aide de l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition. La saponification qui détermine un départ d'anhydride carbonique, est terminée au bout de 5 heures. En évaporant l'acide chlorhydrique au B.-M. dans le vide, on recueille une huile résiduelle brun-jaune constituée par de l'acide lévulique que nous avons facilement caractérisé par sa semicarbazone. (F. 187°.)

Dérivés cétoniques.

Nous avons caractérisé la forme cétonique de l'éther acétyléthanetricarbonique cristallisé par la réaction facile que cet éther fournit avec la phénylhydrazine et la semicarbazide.

Semicarbazone de l'éther acétyléthanetricarbonique.

$$\begin{array}{c} N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH^2 \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

On dissout 5,8 gr. (0,02 mol.) d'éther acétyléthanetricarbonique cristallisé dans un minimum d'alcool et on ajoute une solution aqueuse d'acétate de semicarbazide (1).

(1) Pour transformer le chlorhydrate de semicarbazide en acétate correspondant, on dissout le chlorhydrate de semicarbazide (1 gr.) dans une solution d'acétate de soude de concentration telle que 5 cm^3 de cette solution contiennent la quantité correspondante d'acétate de soude (1gr,4).

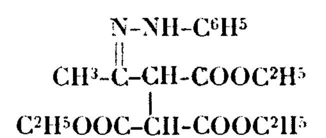
Si l'addition de la solution aqueuse détermine un précipité d'huile, on ajoute la quantité d'alcool exactement nécessaire pour obtenir une solution limpide.

Par évaporation lente de l'alcool à l'air, la semicarbazone commence à précipiter au bout de 6 à 7 heures.

On la recristallise dans l'alcool. Elle se présente sous forme de cristaux blancs (F. 106°) assez solubles dans l'alcool.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},2310$; N, $23^{cm^3},4$ (t. 14°) H, 766; N 0/0, 11,95. Calculé pour $C^{14}H^{23}O^7N^3$ (M = 345) N 0/0, 12,17.

Phénylhydrazone de l'éther acétyléthanecarbonique.



La phénylhydrazone de l'éther acétyléthanetricarbonique se forme par action de la phénylhydrazine sur la solution alcoolique de cet éther. Par évaporation de l'excès d'alcool, la phénylhydrazone cristallise. On la purifie par recristallisation dans l'alcool. A l'état pur, elle se présente sous forme de cristaux blancs. (F. 89°.)

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},2435$; N, $14^{cm^3},8$ (t. 14°), H, 762; N 0/0, 7,13.— Calculé pour $C^{19}H^{26}O^6N^2$ (M = 378), N 0/0, 7,41.

Réfraction moléculaire. — L'étude réfractométrique de l'éther acétyléthanetricarbonique cristallisé conduit à lui attribuer nettement la constitution cétonique décrite (V. p. 1014).

Condensation en milieu toluénique.

La condensation de l'éther malonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé en milieu toluénique à chaud fournit les mêmes résultats que la réaction en milieu alcoolique.

Condensation des éthers alcoylmaloniques avec les éthers alcoylacétiques.

A) *Ether éthylacétylacétique sodé et éther malonique chloré.*

On condense dans les conditions habituelles 0,2 mol. d'éther éthylacétylacétique sodé avec 0,2 mol. d'éther malonique chloré.

Au bout de 3 jours le mélange est devenu neutre. Après un traitement convenable on soumet l'huile brute obtenue (Rt 89 0/0) à une distillation fractionnée dans le vide. Quand le thermomètre atteint 120°, on observe d'abord une notable décomposition, la pression s'élève à 90 mm., puis le vide s'améliore de nouveau et la distillation devient plus régulière.

On recueille les fractions suivantes :

			gr
I.	80-140°	12-90-17mm	26,5
II.	140-205°	17mm	17
III.	205-245°	12mm	8
IV.	Résidu résinifié		4

La fraction II 140-205° se prend complètement en masse et les cristaux obtenus ont été identifiés avec l'éther éthanetétracarbonique.

Quant à la fraction supérieure huileuse qui abandonne encore une petite quantité d'éther éthanetétracarbonique cristallisé, elle est vraisemblablement constituée par un composé à poids moléculaire élevé, comme le fait prévoir la température à laquelle ce produit passe à la distillation.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction.

B) *Ether méthylmaloniqae chloré et éther acétylacétique sodé.*

Préparation de l'éther méthylmalonique chloré. — L'éther méthylmalonique chloré est préparé par chloruration directe de l'éther méthylmalonique dans les mêmes conditions que l'éther malonique chloré.

Condensation de l'éther méthylmalonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé.

On effectue cette condensation dans les conditions expérimentales habituelles.

Cette réaction est excessivement lente et n'est pas complète au bout de dix jours.

Elle fournit avec un faible rendement (11 0/0) une huile qui distille de 160° à 205° sous 18 mm.

A côté de cette huile, on recueille une quantité importante de produits passant entre 80 et 120° sous 15 à 18 mm.

La fraction supérieure (160-205°) n'est pas constituée par l'éther normal, car par saponification avec l'acide chlorhydrique 50 0/0 à l'ébullition, on n'obtient pas de l'acide méthyllévulique, mais une pâte brune qui ne fournit pas de dérivés cétoniques.

Nous avons abandonné l'étude de ces condensations qui se font d'une façon anormale.

Réfraction moléculaire des deux formes tautomériques de l'éther acétyléthanetricarbonique.

La condensation de l'éther acétylacétique chloré avec l'éther malonique sodé en milieu toluénique fournit la forme énolique liquide de l'éther acétyléthanetricarbonique, tandis que la réaction de l'éther malonique chloré sur l'éther acétylacétique sodé donne

lieu à la formation de l'éther acétyléthanetricarbonique cristallisé qui correspond à la forme cétonique.

L'éther énolique est caractérisé par la coloration qu'il donne avec le perchlorure de fer et par l'absence de dérivés cétoniques.

La forme cétonique de l'éther n'est pas colorée par le perchlorure de fer et donne facilement des dérivés cétoniques.

En soumettant à l'étude réfractométrique les deux tautomères nous avons réussi à distinguer d'une façon définitive la forme énolique de la forme cétonique.

Calcul des réfractions moléculaires théoriques des deux éthers acétyléthanetricarboniques (raie D).

Les modules dont nous nous sommes servis sont tirés de Roth et Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, 1911.

```
       OH      O                         O     O
       |       ||                        ||    ||
  CH³-C=C----C-OC²H⁵               CH³-C-CH-C-OC²H⁵
          |                                 |
C²H⁵O-C-CH--C-OC²H⁵              C²H⁵-CO-CH-C-OC²H⁵
      ||     ||                          ||    ||
      O      O                           O     O
```

13 C	31,434		13 C	31,434
20 H	22		20 H	22
3 O''	6,633		4 O''	8,844
3 O <	4,929		3 O'	4,920
1 O'	1,520			
1 =	1,733			
	68,254			67,207

Réfraction moléculaire de la forme énolique. — Réfraction moléculaire de la forme cétonique.

Détermination expérimentale des réfractions moléculaires.

Nous avons déterminé les réfractions moléculaires directement sur les deux éthers sans faire intervenir de solvant et nous avons opéré à 35°, température à laquelle l'éther cristallisé est complètement liquide.

Les indices de réfraction pour la raie D ont été pris avec le réfractomètre Fery à 35°.

Indices de réfraction pour l'huile à 35°.

Fraction 156-165°	15^{mm}	$n_D^{35} = 1,4511$
165-170°		1,4500
170-175°		1,4504
175-180°		1,4489

Indice de réfraction pour l'éther fondu à 35°.

$n_D^{35} = 1,4347$

La réfraction moléculaire pour l'huile a été calculée pour la fraction 165–170°.

La détermination des densités a été faites à 35°, par rapport à l'eau à 35°, avec des pycnomètres de 2 cm³ de capacité environ :

$d_{35°}$ de la fraction 165–170° 1,1294
$d_{35°}$ du composé fondu 1,1151

La réfraction moléculaire est calculée au moyen de la formule Lorentz-Lorenz :

n = indice de réfraction
d = densité
M = poids moléculaire
R = réfraction moléculaire

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d} \times M = R$$

En remplaçant n, d et M par leurs valeurs on trouve :

R trouvé pour la forme énolique 68,53 (R calculé 68,254).
R trouvé pour la forme cétonique 67,20 (R calculé 67,207).

La réfraction moléculaire trouvée expérimentalement pour la forme énolique est légèrement supérieure au chiffre théorique. Cette exaltation, que l'on observe chez tous les composés énoliques analogues n'a rien de surprenant : elle est due à la double liaison conjuguée.

```
C-C—C-
|   ||
    O
```

Transformations réciproques des deux éthers acétyléthanetricarboniques.

Soumis à l'action de différents agents chimiques, les deux formes tautomériques de l'éther acétyléthanetricarbonique donnent lieu à des transformations réciproques.

A) TRANSFORMATION DE LA FORME ÉNOLIQUE EN FORME CÉTONIQUE.

1° *Action du brome sur l'éther énolique.*

Le brome provoque la transformation de la forme énolique en forme cétonique (voir page 904).

2° *Action de l'acide bromhydrique.*

L'action isomérisante du brome peut être due à la présence de traces d'acide bromhydrique.

Nous avons constaté que la transformation de la forme énolique en forme cétonique peut être réalisée facilement et d'une façon presque quantitative par l'action de l'acide bromhydrique.

On dissout 10 gr. d'huile dans 30 cm^3 d'alcool et on fait passer à travers la solution pendant 3 à 5 minutes un courant d'acide bromhydrique exempt de vapeurs de brome.

L'alcool est ensuité évaporé dans le vide et l'huile résiduelle, refroidie par un mélange glace et eau, cristallise complètement.

L'acide bromhydrique est un isomérisant excellent et la transformation de l'isomére liquide en solide est presque quantitative.

3° *Pouvoir isomérisant de quelques solutions salines.*

Nous avons soumis l'huile énolique à l'action de différentes solutions salines et nous avons constàté que dans chaque cas l'isomère liquide à été transformé partiellement en forme cétonique.

Nous décrivons l'essai dans le cas seulement du carbonate de sodium.

8 gr. d'huile sont dissous dans 5 cm^3 d'éther ordinaire. La solution est agitée mécaniquement pendant 4 heures avec 4 cm^3 d'une solution saturée de carbonate de sodium pur.

La solution éthérée est décantée, lavée et séchée. L'huile obtenue par évaporation de l'éther est refroidie à — 15° Elle se solidifie partiellement et les cristaux ont été identifiés avec l'éther cétonique.

Dans un essai témoin, nous avons agité une solution éthérée du composé énolique dans les mêmes conditions avec de l'eau distillée. L'huile recueillie après un traitement identique n'a pas cristallisé par refroidissement.

Nous avons cru pouvoir ranger les différentes solutions, d'après leur pouvoir isomérisant, comme suit :

1) Na^2CO^3
2) $NaHCO^3$
3) NaCl
4) KCN
5) CH^3COONa

L'action isomérisante de l'acétate de soude est très faible.

4° *Anhydride acétique.*

En chauffant pendant quelques heures à l'ébullition un mélange d'éther énolique et d'anhydride acétique, il se forme, comme nous l'avons déjà dit page 903, une petite quantité de produit cétonique.

B) TRANSFORMATION DE LA FORME CÉTONIQUE EN FORME ÉNOLIQUE.

La transformation de l'isomère solide cétonique en forme liquide énolique a été facilement réalisée en milieu toluénique par le

sodium ou par les dérivés sodés de l'éther acétylacétique et de l'éther malonique. Nous décrivons seulement le mode opératoire pour le sodium : les dérivés sodés fournissent dans les mêmes conditions des résultats identiques.

Mode opératoire. — 0gr,5 de sodium sont finement pulvérisés dans 200 cm³ de toluène. On ajoute 10 gr. d'éther cristallisé pur ne colorant pas le perchlorure de fer. Il y a dégagement d'hydrogène et il se forme le dérivé sodé de l'éther acétyléthanetricarbonique qui est constitué par une masse gélatineuse. Le mélange chauffé au B.-M. pendant deux heures est traité après refroidissement par une solution diluée d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide.

On décante la solution toluénique et après lavage à l'eau on sèche sur du chlorure de calcium.

L'huile récupérée après évaporation du toluéne ne cristallise plus par refroidissement à — 15° et se colore au contact du perchlorure de fer, en bleu foncé.

Sous l'action de l'acide bromhydrique, cette huile se transforme de nouveau intégralement en produit solide.

Les transformations réciproques des deux éthers tautomériques s'effectuent donc facilement et on peut passer à volonté d'une forme à l'autre.

$$\begin{matrix} & O & \\ & \| & \\ CH^3\text{-} & C & \text{-CH-COOC}^2H^5 \\ & & | \\ & C^2H^5OOC\text{-} & \text{CH-COOC}^2H^5 \end{matrix} \quad \underset{\text{HBr}}{\overset{\text{Na, dérivés sodés}}{\rightleftarrows}} \quad \begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ CH^3\text{-} & C{=}C & \text{-COOC}^2H^5 \\ & | & \\ C^2H^5OOC\text{-} & C & \text{-COOC}^2H^5 \end{matrix}$$

Action de la chaleur.

L'action de la chaleur ne provoque pas d'isomérisation. Les deux éthers acétyléthanetricarboniques chauffés pendant 8 heures à 150° au bain d'huile n'ont pas subi de changement.

De même plusieurs distillations successives ne changent aucunement la constitution des éthers.

REMARQUE SUR L'ÉTHER DE CHASSAGNE.

La condensation de l'éther cyanacétique sodé avec l'éther acétylacétique α-chloré fournit par condensation en milieu alcoolique l'éther acétylcyanosuccinique (Rt 56 à 60 0/0) F. 83-84°.

La production de cet éther s'explique par l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-CO-CH-COOC}^2H^5 \\ | \\ \boxed{\begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix}} \\ | \\ NC\text{-CH-COOC}^2H^5 \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad NaCl + \begin{matrix} CH^3\text{-CO-CH-COOC}^2H^5 \\ | \\ NC\text{-CH-COOC}^2H^5 \end{matrix}$$

La condensation en milieu éthéré fournit cet éther avec un rendement de 80 0/0.

Nous n'avons pu caractériser ni la forme énolique, ni la forme cétonique de cet éther (absence de dérivés cétoniques, réaction négative avec le perchlorure de fer).

Nous en avons pourtant vérifié la constitution par l'hydrolyse acide à chaud qui détermine un départ d'anhydride carbonique et la transformation en acide lévulique.

Chassagne est arrivé à préparer facilement les éthers alcoylacétylcyanosuccinique.

En soumettant l'éther cristallisé aux agents chimiques isomérisants étudiés plus haut, nous n'avons pas pu transformer l'éther de Chassagne, la plupart de ces réactions donnant lieu à une résinification.

Conclusions générales.

Nous résumons dans un tableau général les résultats obtenus au cours de ces différentes réactions.

I. *Ethers acétylacétiques halogénés. Ether malonique sodé.*

a) $CH^3-CO-CH(Br)-COOC^2H^5$ + $C^2H^5OOC-CH(Na)-COOC^2H^5$ → 50 0/0 $C^2H^5OOC-CH^2-COOC^2H^5$ + huile se décomposant à la distillation.

b) $CH^3-CO-CH(Cl)-COOC^2H^5$ + $C^2H^5OOC-CH(Na)-COOC^2H^5$ →

Milieu alcoolique : $C^2H^5OOC-CH(CH^2-COOC^2H^5)-COOC^2H^5$ et $C^2H^5OOC-C(CH^2-COOC^2H^5)(CH^2-COOC^2H^5)-COOC^2H^5$

Milieu toluénique : $CH^3-C(OH)=C(-COOC^2H^5)-CH(-COOC^2H^5)-COOC^2H^5$, soit

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH^3-C=C-COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC-CH-COOC^2H^5 \end{array}$$

II. *Ether acétylacétique sodé. Ethers maloniques halogénés.*

a) $CH^3-CO-CH(Na)-COOC^2H^5$ + $C^2H^5OOC-CH(Br)-COOC^2H^5$ → 30 0/0 $C^2H^5OOC-CH^2-COOC^2H^5$

$$\begin{array}{c} CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5OOC-C-COOC^2H^5 \\ | \\ CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \end{array}$$

b)

$$
\left.\begin{array}{l}
CH_3\text{-}CO\ CH\text{-}COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\ | \\
\qquad\quad\ Na \\
\qquad\quad\ Cl \\
\qquad\qquad\ | \\
C_5H_5OOC\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5
\end{array}\right\}
\begin{array}{l}
CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\quad\ | \\
C_2H_5OOC\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5
\end{array}
$$

I. L'alcoolyse qui se manifeste au cours de la réaction de l'éther malonique sodé sur l'éther acétylacétique α-chloré en milieu alcoolique, fournit de l'éther éthanetricarbonique et de l'éther propanetétracarbonique.

II. La condensation de l'éther malonique bromé avec l'éther acétylacétique sodé donne naissance à un produit résultant de la condensation de deux molécules d'éther acétylacétique avec une molécule d'éther malonique.

III. Dans les mêmes conditions expérimentales, la condensation de l'éther malonique chloré avec l'éther acétylacétique sodé fournit le produit de condensation normal, c'est-à-dire l'éther acétyléthanetricarbonique.

IV. La différence qui existe entre ces deux réactions peut s'expliquer par la différence de l'affinité du chlore et du brome pour l'éther malonique.

Cette affinité est plus faible dans le cas du brome et l'éther malonique bromé peut jouer le rôle d'agent de bromuration, ce qui explique la formation du produit « trimoléculaire ».

Par contre, le chlore de l'éther malonique chloré est moins mobile et il ne peut se former dans cette condensation que le produit bimoléculaire normal.

V. La préparation des éthers alcoylacétyléthanetricarboniques n'a pas pu être réalisée, les condensations étudiées s'effectuant d'une façon anormale.

VI. Nous avons démontré l'existence de deux formes tautomériques de l'éther acétyléthanetricarbonique et nous avons étudié les transformations réciproques des deux éthers.

Travail effectué au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

N° 100. — Recherches sur l'apiol d'aneth et son isomère propénylique; par MM. Marcel DELÉPINE et André LONGUET.

(16.5.1921)

En 1909, dans l'étude des portions supérieures du fractionnement de l'essence de criste-marine (*Crithmum maritimum* L. Omb), M. Delépine (1) sépara un composé $C^{12}H^{14}O^4$, isomère de l'apiol de persil, identique à l'apiol d'aneth ou *dillapiol* découvert par Ciamician et Silber, dans une essence d'aneth des Indes orientales (*Ane-*

(1) M. Delépine. *Bull. Soc. chim.* [4], t. 5, p. 876; 1909.

thum Sowa D. C.), puis retrouvé par Thoms, dans une essence de matico (*Piper angustifolium* Ruiz. et Pav.) et par Schimmel et Cie, dans une essence d'aneth d'Espagne. Cet apiol est fort abondant dans l'essence de criste-marine (voir à ce sujet diverses publications (1) et nous nous sommes proposé de le soumettre à quelques nouvelles recherches, ainsi que l'isomère, isoapiol d'aneth ou isodillapiol, qui en résulte par transformation propénylique de la chaîne allylique (2). Nous rappelons les formules de ces corps qui sont respectivement des diméthoxy-2.3-méthylène-dioxy-4.5 allyl-1- et propényl-1-benzènes :

$C{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$; HC — $C{-}OCH^3$; $O{-}C$ — $C{-}OCH^3$; $CH^2{-}O{-}C$

Apiol d'aneth, liq.

$C{-}CH{=}CH{-}CH^3$; HC — $C{-}OCH^3$; $O{-}C$ — $C{-}OCH^3$; $CH^2{-}O{-}C$

Isoapiol d'aneth, fus. à 44°.

A. **Essais sur l'apiol.** — Ces essais ont été très restreints. Nous n'avons pas réussi à ne fixer que 2 atomes de Br sur la chaîne allylique; si on se limite à cette quantité, on n'obtient que des produits visqueux incristallisables. Avec davantage de brome, on retombe sur le bibromure d'apiol bromé, fusible à 110°, déjà décrit par Ciamician et Silber (3), soit :

$$C^6Br_{(6)}(OCH^3)^2_{(1.2)}(O^2CH^2)_{(4.5)}CH^2{-}CHBr{-}CH^2Br_{(1)}$$

On ne débromure pas ce bibromure par l'iodure de sodium, et il ne réagit pas sur l'acétate de potassium (10 h. à 150°). Il a été retrouvé inaltéré, alors que dans la série propylénique il y a réaction.

Toutefois, l'apiol lui-même traité par l'iode et l'oxyde de mercure en solution éthérée, suivant la méthode de M. Bougault, nous a fourni une iodhydrine instable que la potasse sèche a transformée en oxyde d'éthylène $C^9H^9O^4.CH^2.CH{-}CH^2$ (avec pont $-O-$ entre CH et CH^2). Ce corps est une huile incolore aussitôt après la distillation, mais jaunissant ensuite peu à peu. Eb. 195-200° sous 15 mm.

Analyse. — Trouvé 0/0 : C, 60.02; H, 5.68. — Calculé 0/0 : C, 60.50; H, 5.92 pour $C^{12}H^{14}O^5$.

Nous n'avons pas réussi à l'isomériser en aldéhyde.

(1) M. Delépine et G. de Belsunce, *Ibid.*, t. **23**, p. 24; 1918. — M. Delépine et A. Longuet, *Ibid.*, t. 37, p, 723 ; 1925.

(2) Les données de ce travail sont extraites de la Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie), présentée par M. André Longuet devant la Faculté de Pharmacie de Paris, en juillet 1924, sous le titre : *Contribution à l'étude de l'essence de criste-marine.*

(3) G. Ciamician et P. Silber (*D. Ch. G.*, t. **29**, p. 1799 ; 1896.

B. **Essais sur l'isoapiol d'aneth.** — La préparation même de cet isoapiol (isomérisation de l'apiol par HOK) est accompagnée à de la production d'une certaine quantité d'un composé phénolique que Ciamician et Silber ont décrit comme bouillant à 186-191° sous 16 mm. et possédant la formule $C^6H(OH)^2(OCH^3)^2C^3H^5$. Ils ne l'ont pas analysé; nous l'avons retrouvé sous forme d'une masse confusément cristalline, bouillant à 190-194° sous 17 mm., dont l'analyse nous a fourni 0/0 : C, 63.6, H, 6.75 au lieu de C, 62.82, H, 6.71 pour $C^{11}H^{14}O^4$.

L'isoapiol fournit un nitroso-nitroapiol fus. à 135-137°.

Nous avons pu, contrairement à ce qui s'était passé avec l'apiol, préparer un bibromure non bromé dans le noyau et soumettre avec succès le bibromure d'isoapiol bromé à de nombreuses réactions.

a) Bibromure d'isoapiol : $C^9H^9O^4.CHBr.CHBr.CH^3$ ou $C^{12}H^{14}O^4Br^2$. — Ce corps s'obtient par fixation du brome ($7^{gr},2$) sur l'isoapiol (10 gr.) dissous dans l'éther anhydre (30 cc.), refroidi dans un mélange de glace et de sel ; après évaporatiou lente dans un grand cristallisoir, on sépare des cristaux incolores, très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, fusibles à 105°. Trouvé 0/0 : Br, 41.71 au lieu de 41.84.

Ce bibromure traité par l'iodure de sodium en solution acétique se transforme en iodure instable qui perd I^2 et redonne l'isoapiol primitif, que l'on a caractérisé par son point de fusion et celui de sa combinaison picrique (fus. à 81°.

L'alcool lui fait perdre de l'acide bromhydrique, mais le produit, vraisemblablement $C^9H^9O^4.CH(OC^2H^5)CHBr.CH^3$, est incristallisable et indistillable. L'acétone aqueuse fait perdre également BrH et conduit vraisemblablement à l'alcool $C^9H^9O^4.CHOH.CHBr.CH^3$ (trouvé 0/0 : Br, 23.0 au lieu de 25.07). En faisant agir la potasse sur ce composé, on obtient un produit distillable à 185-192° sous 15 mm. qui répond approximativement à la formule de l'éther-oxyde $C^{12}H^{14}O^5$, mais cependant encore impur. Cet oxyde a pu être isomérisé en cétone par distillation à la pression atmosphérique vers 260°, car le produit distillé a fourni un peu d'une semicarbazone fusible à 159-160°, qui contenait la quantité voulue d'azote (14.15 au lieu de 14.23). Il est donc fort vraisemblable que l'on a obtenu une cétone telle que $C^9H^9O^4.CO.CH^2.CH^3$ ou son isomère $C^9H^9O^4.CH^2.CO.CH^3$.

Le bibromure traité par l'acétate de potassium en solution acétique a conduit à une diacétine cristallisée, fusible à 124°. On a trouvé par saponification 35.9 0/0 d'acide acétique alors que la formule $C^9H^9O^4.CH(CO^2.CH^3).CH(CO^2.CH^3)CH^3$ exige 35.2.

En somme, dans cette série, les résultats les plus probants sont ceux relatifs à l'existence du bibromure d'isoapiol et à celle de la diacétine correspondante. Dans les autres essais, les rendements sont faibles et les corps difficiles à obtenir purs.

b) Bibromure d'isoapiol bromé : $C^6Br_6(OCH^3)^2_{1.2}(O^2CH^2)_{4.5}.CHBr.CHBr.CH^3$. — Ce corps se produit, comme l'ont indiqué Ciamician et Silber, par action du brome sur l'isoapiol en milieu acétique.

Isoapiol monobromé $C^6Br(OCH^3)^2.(O^2CH^2).CH:CH.CH^3$ ou $C^{12}H^{13}O^4Br$. — On l'obtient en ajoutant un excès d'iodure de

sodium pulvérisé (5 gr.) à une solution de bibromure bromé (5 gr.) dissous dans l'acide acétique (15 cc.). On chauffe 2 minutes au B.-M. La solution se colore fortement; en ajoutant de l'eau (50 cc.) le produit cristallise; avant d'essorer, on décolore par l'hyposulfite concentré. On fait recristalliser dans l'alcool à 95° bouillant et obtient ainsi de belles aiguilles blanches fus. à 66°.

Analyse. — Trouvé 0/0 : C, 47.55; H. 3.46; Br, 27.05. — Calculé 0/0 : C, 47.83; H, 4.25; Br, 26.54.

Cette combinaison fixe Br^2 en redonnant le bibromure bromé fus. à 115°. Comme l'isoapiol lui-même, elle s'unit molécule à molécule à l'acide picrique pour former de beaux cristaux rouge orangé fus. à 72°.

ACTION DES ALCOOLS. — M. Delépine avait déjà indiqué que l'on ne pouvait faire recristalliser le bibromure d'isoapiol bromé dans l'alcool sans le transformer et il avait montré que l'on obtenait un éthoxybromure $C^9H^8O^4Br.CH(OC^2H^5).CHBr.CH^3$, qui manifestait ainsi la mobilité d'un atome de brome de la chaîne propénylique, suivant une réaction dont il y a d'ailleurs de nombreux exemples. Nous avons cherché à étendre la réaction à d'autres alcools.

En fait, en chauffant pendant 1 heure le composé tribromé avec l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'alcool propylique on obtient les dérivés respectifs :

	Trouvé Br 0/0	Calculé Br 0/0
$C^9H^8O^4Br-CH(OCH^3)-CHBr-CH^3$ fus. à 59°	38.28	38.79
$C^9H^8O^4Br-CH(OC^2H^5)-CHBr-CH^3$ fus. à 82-83°	»	»
$C^9H^8O^4Br-CH(OC^3H^7)-CHBr-CH^3$ fus. à 64°	36.61	36.32

Avec l'alcool propylique, on voit apparaître une deuxième substance fondant à 108°, bien moins riche en brome; cette même substance apparaît aussi avec l'alcool éthylique, si on prolonge le chauffage pendant 7 heures.

Enfin, avec l'alcool butylique normal, la réaction est à peu près nulle en une heure au B.-M.; mais si l'on opère au point d'ébullition de l'alcool butylique, soit vers 120° (10 gr. de dérivé tribromé pour 50 cc. d'alcool butylique) on obtient de nouveau les aiguilles du composé fusible à 108° qui se montre ainsi comme un dérivé indépendant de la nature de l'alcool. Ce composé a donné des analyses qui conduisent à la formule $C^{11}H^9O^4Br$.

Analyse. — Trouvé 0/0 : C, 46.84; H, 3.17 — Br, 28.72
C, 46.22; H, 3.06 — Br, 28.36.
Calculé 0/0 : C, 46.31; H, 3.17 — Br, 28.04.

Nous avons supposé qu'il résultait de la perte des éléments de l'acide bromhydrique (II), puis de la saponification de la fonction méthoxy en ortho (III) et enfin de la réaction de cette fonction phénol avec l'atome de brome restant en chaîne latérale pour former un noyau furanique (IV). De sorte que nous lui attribuons la formule

d'un benzo-furane, tel que IV. Dans les schémas ci-dessous, nous n'avons représenté que la partie du noyau intéressée par ces transformations :

CBr / C—CHBr / CHBr-CH^3 / OCH^3 (I) → CBr + BrH / C—CH / C CBr-CH^3 / OCH^3 (II) → CBr + $BrCH^3$ / C—CH / CBr-CH^3 / OH (III)

→ CBr + BrH / O—C / CH^2 / O—C / CH^3O-C / C—CH / C C-CH^3 / O (IV) → C-Br / C—CBr / C C-CH^3 / O (V)

On pourrait aussi bien supposer que dans la formule (II), le départ de $BrCH^3$ ait lieu entre le Br du $CBrCH^3$ et le méthoxy. Quoi qu'il en soit, le nouveau corps est très sensible vis-à-vis du brome; il en fixe d'abord une molécule et perd aussitôt de l'acide bromhydrique en se transformant en composé bromé $C^{11}H^{8}O^{4}Br^{2}$, fusible à 151-152°. (Trouvé 0/0 : Br, 43.39 ; calculé : 43.92). Il est infiniment vraisemblable que le nouveau composé représente une coumarone bromée dans le noyau furanique (V).

Action de l'eau. — *Bromhydrine du glycol* $C^{9}H^{8}O^{4}Br.CHOH.CHBr.CH^{3}$ ou $C^{12}H^{14}O^{5}Br^{2}$. — Les composés précédents étaient les éthers oxydes de cet alcool. On obtient l'alcool même en chauffant le bibromure de bromo-isoapiol (10 gr.) dans l'acétone (50 cc.) additionnée d'eau (15 cc.), pendant 2 heures à reflux. La solution obtenue possède une odeur piquante et lacrymogène ; l'acétone enlevée par distillation, il reste une huile qui se solidifie par refroidissement.

L'alcool bouillant en extrait la bromhydrine ci-dessus (5 à 6 gr.); elle se présente en petites aiguilles incolores fusibles à 125°, cristallisables dans l'alcool ou le chloroforme (Trouvé 0/0 : Br, 40.09 au lieu de 40.16). Elle est accompagnée de fractions à point de fusion inférieur, constituées par un mélange de bromhydrine avec le produit fusible à 108°; ou sépare les deux corps en transformant le premier en éther-oxyde par la potasse alcoolique.

Ether benzoïque de la bromhydrine $C^{19}H^{18}O^{6}Br^{2}$. — En traitant l'alcool fusible à 125° par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine, on aboutit aisément à l'éther benzoïque $C^{9}H^{8}O^{4}Br.CH$

$(CO^2C^6H^5)$.CHBr.CH³. Il se présente en petits cristaux incolores, fusibles à 132°. (Trouvé 0/0 : Br, 31.75 au lieu de 31.84).

Ether oxyde $C^9H^8O^4Br.CH—CH.CH^3$ (les deux CH reliés par —O—) ou $C^{12}H^{13}O^5Br$. — Cet éther-oxyde s'obtient avec un bon rendement par action de la potasse alcoolique à chaud. Il se présente en fines aiguilles fusibles à 99-100° (Trouvé 0/0 : Br, 25.31 au lieu de 25.20). Il se forme également en partant de l'éther benzoïque.

L'acide chlorhydrique étendu l'isomérise très vraisemblablement en cétone isomère, car le produit résultant de la transformation ne fond plus qu'à 83-84°, mais nous ne pouvons l'affirmer, n'ayant pu caractériser la fonction cétone du nouveau corps.

L'acide acétique s'y combine avec dégagement de chaleur et fournit un éther monoacétique du glycol $C^{14}H^{17}O^7Br$, cristallisé, fusible à 121-123°. (Trouvé 0/0 : Br, 21.89, calculé 21.19).

Action de l'acétate de potassium. *Diacétine* $C^9H^8O^4Br.CH(CO^2CH^3).CH(CO^2CH^3).CH^3$ ou $C^{16}H^{19}O^8Br$. — On opère en présence d'acide acétique à 150° pendant 10 heures, chasse l'acide et reprend par l'éther. La réaction est complexe : elle donne un peu du composé fus. à 108°, de la diacétine, fusible à 88-90° et une huile incristallis Les cristaux fus. à 88-90° ont fourni 20 0/0 de Br au lieu de 19.1 ; il n'est pas certain qu'ils étaient purs.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 101. — Sur l'acide dibenzylacétique et quelques amides dérivées; par M. Nicolas MAXIM.

(14.5.1926.)

D'habitude on prépare l'acide dibenzylacétique à partir du malonate d'éthyle de la manière suivante :

On fait réagir le chlorure de benzyle (1 mol.) sur un mélange d'éthylate de sodium (1 mol.) et de malonate d'éthyle (1 mol.) pour obtenir l'éther monobenzyl-malonique (1).

On obtient toujours par ce procédé 40 0/0 d'éther monobenzylmalonique et 17 0/0 d'éther dibenzylmalonique (par rapport au malonate d'éthyle (2).

Ensuite on fait réagir le chlorure de benzyle (1 mol.) sur un mélange de monobenzylmalonate d'éthyle (1 mol.) et d'éthylate de sodium (1 mol.) (3).

Enfin on saponifie l'éther dibenzylmalonique et on chauffe à 210° l'acide dibenzylmalonique pour le transformer en acide dibenzylacétique (4).

(1) Conrad, *Lieb. Ann.*, t. 204, p. 174.
(2) Bischoff et Siebert, *Lieb. Ann.*, t. 239, p. 100.
(3) Lellmann et Schleich, *D. ch. G.*, t. 20, p. 439.
(4) Bischoff et Siebert, *Lieb. Ann.*, t. 239, p. 100.

Nous avons simplifié cette méthode de la manière suivante :

Nous avons préparé d'abord une solution 6 0/0 d'éthylate de sodium (2 mol.); nous avons ajouté lentement l'éther malonique (1 mol.) et ensuite le chlorure de benzyle (2 mol.) en agitant.

En faisant cette modification nous avons obtenu seulement l'éther dibenzylmalonique bouillant à 221°/11 mm. et avec un rendement de 85 0/0 (par rapport au malonate d'éthyle).

A partir de l'éther dibenzylmalonique ainsi obtenu nous avons préparé l'acide dibenzylacétique par la méthode de MM. Bischoff et Siebert.

D'après les recherches de MM. D. Vorländer et R. von Schilling (1) le dérivé disodé de l'éther malonique n'existe pas en solution alcoolique à l'état de dérivé disodé; il se décompose et donne un mélange de dérivé monosodé et d'éthylate de sodium.

Dans la réaction que nous avons faite se forme donc d'abord le dérivé monobenzylé de l'éther malonique qui, en présence de l'éthylate de sodium, réagit sur le chlorure de benzyle pour donner à la fin le dibenzylmalonate d'éthyle.

Nous avons donc :

$$(1)\quad \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}Cl = \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + NaCl$$

$$(2)\quad \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} C^2H^5ONa \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ C{<}\begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix} \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} NaCl \\ C^2H^5OH \end{matrix}$$

L'acide dibenzylacétique $(C^6H^5CH^2)^2.CH.CO^2H$ obtenu à partir de l'éther dibenzylmalonique bout à 235°/18 mm. et fond à 87°; avec cet acide nous nous sommes proposé de préparer d'abord le chlorure correspondant et ensuite de condenser le chlorure avec quelques amines primaires et secondaires acycliques ou cycliques afin de préparer les amides correspondantes.

Chlorure de l'acide dibenzylacétique.

M. Schneidewind (2) a préparé le chlorure par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide dibenzylacétique en présence du chloroforme.

Le chlorure de thionyle (1 mol.) réagit sur l'acide dibenzylacétique et donne un mélange de chlorure et d'anhydride dibenzylacétique (3).

(1) D. Vorländer et Schilling, *D. ch. G.*, (2), 1899, t. 32, p. 1876.
(2) Schneidewind, *D. ch. G.*, t. 21, p. 1328.
(3) Leuchs, Wutke, etc., C. 1913, t. 2, p. 773.

Nous avons employé 2 mol. de chlorure de thionyle pour 1 mol. d'acide et nous avons obtenu, en chauffant à 60° au B.-M., seulement le chlorure avec 95 0/0 comme rendement; le chlorure bout à 192°/11 mm. et à 202°/18 mm.

Dibenzylacétamide.

M. Schneidewind (6) a préparé cette amide par l'action du chlorure sur le carbonate d'ammonium.

Nous l'avons préparée par l'action du chlorure sur l'ammoniaque (en excès) très concentré; les cristaux fondent à 128-129°; R^t 90 0/0.

Monométhyl-amide de l'acide dibenzylacétique
$(C^6H^5CH^2)^2.CH.CO.NH.CH^3$.

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée de la manière suivante :

5 gr. chlorhydrate de méthylamine furent dissous dans 5 gr. d'eau puis on y ajouta 6^{cc},1 d'une lessive potassique contenant 700 gr. par litre. Après y avoir versé une couche d'éther on y ajoute 10 gr. de chlorure d'acide dibenzylacétique lentement en agitant continuellement et en refroidissant; après y avoir ajouté une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le chlorure de potassium on l'a extraite avec de l'éther; on sèche la solution éthérée sur SO^4Na^2 et on laisse s'évaporer l'éther dans un cristallisoir, ensuite on fait recristalliser le résidu dans un mélange d'eau (1/3) et d'alcool (2/3). R^t 95 0/0.

L'amide forme des cristaux blancs fondant à 89-90°, très solubles dans les solvants organiques, insolubles dans l'eau.

Analyse. — 0^{gr},1642 mat. donn. 8^{cc},3 N à 18° et sous 733^{mm},7, 0^{gr},2135 mat. donn. 0^{gr},6327 CO^2 et 0^{gr},1088 H^2O — Trouvé : N 0/0, 5.73; C 0/0, 80,83; H 0/0, 5.67. — Calculé pour $C^6H^5CH^2)^2.CH.CO.NHCH^3$: N 0/0, 5.53; C 0/0, 80.63; H 0/0, 5.53,

Diméthylamide de l'acide dibenzylacétique.
$(C^6H^5CH^2)^2CH.CO.N(CH^3)^2$

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée de la même manière; elle bout à 229°/16 mm.

Elle est très soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau; deux jours après la distillation elle se prend en masse cristalline. Les cristaux fondent à 45°.

Analyse. — 0^{gr},3259 mat. donn. 14^{cc},9 N à 16° et sous 743^{mm},5; 0^{gr},1868 mat. donn. 0^{gr},5523 CO^2 et 0^{gr},1333 H^2O. — Trouvé : N 0/0, 5.35 0/0; C 0/0, 80.65; H 0/0, 7.93. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2CH.CON(CH^3)^2$: N 0/0, 5.24; C 0/0, 80.89; H 0/0, 7.87.

Diéthylamide de l'acide dibenzylacétique

$C^6H^5CH^2)^2CH.CO.N(C^2H^5)^2$

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée par l'action du chlorure sur la diéthylamine en présence de benzène anhydre. Rt 95 0/0.

L'amide bout à 225°/13 mm.; deux jours après la distillation se prend en masse cristalline; elle est très soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther de pétrole à froid, soluble à chaud.

Nous l'avons fait recristalliser dans l'éther de pétrole; les cristaux fondent à 56°.

L'analyse élémentaire donna :

Analyse. — 0gr,1914 mat. donn. 8 cc. N à 21° et sous 746mm,7; 0gr,1932 mat. donn. 0gr,5774 CO^2 et 0gr,1485 H^2O. — Trouvé : N 0/0, 4.77; C 0/0, 81.56; H 0/0, 8.54. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2CH.CON(C^2H^5)^2$: N 0/0, 4.74; C 0/0, 81.35; H 0/0, 8.48.

Dibenzylacétanilide $(C^6H^5CH^2)^2CH.CONH.C^6H^5$.

M. Staudinger (1) a obtenu l'anilide avec un rendement de 40 0/0 par l'action de l'anhydride dibenzylacétique sur l'aniline; nous l'avons préparée par l'action du chlorure sur l'aniline en présence du benzène anhydre. Rt 95 0/0.

Nous avons fait recristalliser l'anilide dans l'alcool absolu; les cristaux fondent à 155° et sont décomposés par la lumière solaire.

o-Tolylamide de l'acide dibenzylacétique

$$(C^6H^5CH^2)^2CH.CO.\underset{1}{NH}C^6H^4\underset{2}{CH^3}.$$

Cette amide n'est pas connue; on l'a préparée de la même façon que la dibenzylacétanilide; on fait recristalliser l'amide dans l'alcool absolu; les cristaux fondent à 134°.

L'analyse élémentaire donna :

Analyse. — 0gr,2768 mat. donn. 10cc,6 N à 20° et sous 732mm,6; 0gr,1638 mat. donn. 0gr,5027 CO^2 et 0gr,1045 H^2O. — Trouvé : N 0/0, 4.30; C 0/0, 83.67 0/0; H 0/0, 7.09. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2.CH.CO.NH.C^6H^4CH^3$: N 0/0, 4.25; C 0/0, 83.89; H 0/0, 6.99.

L'amide est peu soluble dans le benzène à froid, soluble à chaud : peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud; insoluble dans l'éther à froid, peu soluble à chaud; l'amide est décomposée par la lumière solaire.

(1) MM. Staudinger et Schneider, C. 1923, t. 1, p. 1315.

p-Tolylamide de l'acide dibenzylacétique

$(C^6H^5.CH^2)^2CH.CO.NH.C^6H^4.CH^3$
1 4

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée de la même manière; on l'a fait recristalliser dans l'alcool absolu. Les cristaux fondent à 175° et ne sont pas décomposés par la lumière solaire.

Analyse. — 0gr,2651 mat. donn. 10 cc. N à 14° et 739mm,7; 0gr,1842 mat. donn. 0gr,5675 CO^2 et 0gr,1180 H^2O. — Trouvé: N 0/0, 4.37; C 0/0, 84.02; H 0/0, 7.12. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2CH.CONH.C^6H^4CH^3$: N 0/0, 4.25; C 0/0, 83.89; H 0/0, 6.99.

α-Naphtylamide de l'acide dibenzylacétique

$(C^6H^5CH^2)^2CH.CO.NH.C^{10}H^7$
α

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée de la même façon et nous l'avons fait recristalliser dans l'alcool absolu. Rt 95 0/0.

Les cristaux fondent à 155°; ils sont peu solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, très peu solubles dans le benzène à froid, peu solubles à chaud, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne, insolubles dans l'eau.

Analyse. — 0gr,2866 mat. donn. 9cc,2 N à 18° et 735mm,4; 0gr,3711 mat. donn. 11cc,8 N à 19° et 725 mm.; 0gr,2134 mat. donn. 0gr,6677 CO^2 et 0gr,1233 H^2O. — Trouvé: N 0/0, 3.72 et 3.55; C 0/0, 85.33; H 0/0, 6.42. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2CHCONHC^{10}H^7$: N 0/0, 3.83; C 0/0, 85.48; H 0/0, 6.30.

β-Naphtylamide de l'acide dibenzylacétique

$(C^6H^5CH^2)^2CH.CO.NH.C^{10}H^7$
β

Cette amide n'est pas connue; nous l'avons préparée de la même manière mais nous avons employé comme solvant l'éther puisque la β-naphtylamine est peu soluble daus le benzène.

Nous l'avons fait recristalliser dans l'alcool absolu; les cristaux fondent à 145°. Rt 95 0/0.

L'amide est peu soluble à froid dans l'alcool et dans le benzène, soluble à chaud, insoluble dans l'eau.

Analyse. — 0gr,3728 mat. donn. 11cc,7 N à 12° et 739mm,1; 0gr,2324 mat. donn. 0gr,7303 CO^2 et 0gr,1328 H^2O. — Trouvé: N 0/0, 3.66; C 0/0, 85.70; H 0/0, 6.35. — Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2CHCONHC^{10}H^7$: N 0/0, 3.83; C 0/0, 85.48; H 0/0, 6.30.

Conclusions.

Nous avons pu préparer l'éther dibenzylmalonique directement avec un rendement de 85 0/0 sans passer par l'éther monobenzylmalonique et nous avons donc simplifié la méthode de préparation de l'acide dibenzylacétique.

Ensuite nous avons constaté que le chlorure de l'acide dibenzyl-

acétique, obtenu par nous avec un rendement de 95 0/0 par l'action du chlorure de thionyle (2 mol.) sur l'acide dibenzylacétique (1 mol.), réagit facilement sur les amines acycliques ou cycliques primaires et secondaires et donne les amides correspondantes conformément aux équations suivantes :

(I) $(C^6H^5CH^2)^2\text{-}CH\text{-}COCl + 2H^2NR$
$= (C^6H^5CH^2)^2\text{-}CH\text{-}CONHR + H^2NRHCl$

(II) $(C^6H^5CH^2)\text{-}CH\text{-}COCl + 2HNRR'$
$= (C^6H^5CH^2)^2\text{-}CH\text{-}CONRR' + HNRR'HCl$

Nous avons ainsi préparé les amides suivantes non connues jusqu'ici :

Monométhylamide, diméthylamide, diéthylamide, *o*-tolylamide, *p*-tolylamide, α-naphtylamide, β-naphtylamide.

(Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne.)

N° 102. — Sur les constituants acides de la résine du pin pignon (Pinus Pinea); par MM. G. DUPONT et J. DUBOURG.

(29.5.1926.)

L'un de nous a précédemment (1) donné les résultats des analyses faites sur un certain nombre de résines de pin et les relations qui, d'après lui, devaient exister entre les constituants acides et les carbures terpéniques présents dans une même résine. Au pinène semble correspondre l'acide alépique isolé de la gemme de pin d'Alep; au nopinène, l'acide dextropimarique; aux mélanges de pinène et de nopinène en outre des deux précédents, deux autres acides, l'acide lévopimarique et l'acide sapinique.

Il était intéressant d'étudier des résines ne contenant pratiquement pas de pinène et de nopinène afin de voir si les acides de cette résine s'identifient, ou au contraire se distinguent nettement des acides précédemment étudiés. Le pin pignon (pinus pinea) fournit une résine particulièrement intéressante à ce point de vue puisque son essence est presque exclusivement formée de limonène (2). On était donc en droit de penser que l'on trouverait dans cette résine un constituant acide nouveau soit seul soit en mélange avec ses produits d'isomérisation. Une étude antérieure (3) nous avait en effet déjà montré que les acides résiniques du pin pignon s'isomérisent, sous l'action de la chaleur et des acides

(1) G. Dupont, Les constituants acides des résines de conifères. Conférence devant la Société chimique, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1209-1271.
(2) G. Dupont et Mlle M. Barraud, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 784.
(3) G. Dupont et R. Uzac, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1924, t. 35, p. 394.

minéraux, pour donner finalement à peu près intégralement de l'acide abiétique. Le ou les acides résiniques primaires, présents dans la gemme du pin pignon, doivent donc se rapprocher des acides alépique, sapinique et lévopimarique qui conduisent, eux aussi, à l'acide abiétique par isomérisation; s'identifient-ils à ceux-ci ou, au contraire, s'en distinguent-ils nettement?

Les acides de la gemme de pin pignon ont déjà fait l'objet d'une étude de la part de Reutter (1), mais les constituants obtenus par cet auteur ne sont visiblement, d'après ses analyses, que des produits d'oxydation mal définis et non cristallisés.

Nous avons donc repris cette étude en employant la méthode qui nous avait permis d'isoler les individus bien caractérisés de certaines autres résines de conifère : galipot de pin maritime, de pin d'Alep, de pin laricio.

Nous rappelons que cette méthode consiste à précipiter graduellement par l'eau ces acides de leurs solutions alcooliques faites à froid en évitant toute cause d'isomérisation et d'oxydation, et à suivre les progrès du fractionnement, par le pouvoir rotatoire et l'étude des courbes d'isomérisation chlorhydrique des fractions obtenues.

Nous avons exécuté ces essais sur l'échantillon de gemme de pin pignon d'Espagne qui nous avait servi auparavant pour l'étude de l'essence.

Nous sommes partis de $1^k,740$ de galipot (extrait par pression de la gemme), nous avons dissous ce produit dans $2^l,170$ d'alcool. Dans ce but, l'alcool était préalablement chauffé vers 40° puis malaxé avec le galipot dans un mortier, afin d'activer la dissolution; enfin la solution obtenue était filtrée rapidement sur toile. Des additions progressives d'eau ont précipité les fractions successives suivantes :

A_0	B_0	C_0
303 gr.	182 gr.	343 gr.

La liqueur mère obtenue après ces 3 précipitations était chargée en essence (on a extrait 420 gr. d'essence) et en produits d'oxydation, et nous nous sommes limités à l'étude de ces premières fractions précipitées. Les échantillons prélevés sur chacune de ces trois fractions ont d'abord été suivis au point de vue de leur isomérisation par l'acide chlorhydrique. On a opéré dans chaque cas, comme il suit :

3 gr. de produit ont été dissous dans 50 cc. d'alcool éthylique : on a pris le pouvoir rotatoire, puis on a ajouté, à 20 cc. de cette solution, 1 cc. d'acide chlorhydrique. On constate que le pouvoir rotatoire, dans chaque cas, baisse d'abord progressivement, passe par un minimum, puis croît. On peut constater que le produit ultime, obtenu au bout d'un temps très long à froid ou plus rapidement à chaud, est de l'acide abiétique; l'isomérisation se comporte donc d'une façon tout à fait analogue à celle des acides alépique et lévopimarique : l'acide primaire s'isomérise pour

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. 6, p. 289. — *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 311.

donner d'abord une phase instable à faible pouvoir rotatoire puis 'acide abiétique stable.

Les résultats d'isomérisation ont été les suivants :

Fraction A_0		Fraction B_0		Fraction C_0	
Temps	$[\alpha]_D$	Temps	$[\alpha]_D$	Temps	$[\alpha]_D$
0m	—104°1	0m	—104°	0m	— 90°
10	— 66,5	10	— 62,2	30	— 37,7
30	— 43,8	15	— 48,8	40	— 37,8
40	— 86,5	25	— 41,2	1h00	— 37,9
50	— 32,6	35	— 36,5	3 00	— 45,2
1h10	— 30,7	45	— 31,9	21 00	— 58,6
1 20	— 29,7 } miu.	1h15	— 29,9 } min.		
1 30	— 29,7 } miu.	1 25	— 29,9 } min.		
1 40	— 29,7 } miu.	1 35	— 29,96		
1 50	— 30,3	1 55	— 30,7		
2 00	— 30,6	2 05	— 31,5		
2 20	— 31,5	5 00	— 41,7		
2 40	— 33,3	6 30	— 45		
5 00	— 39,4	9 30	— 65,6		
9 00	— 53,6				
26 00	— 66,5				

Au bout de quelques jours, nous avons précipité par l'eau un acide présentant les caractéristiques suivantes :

$$[\alpha]_J = -90° \quad ; \qquad F = 166°\text{-}167°$$

Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de beaux cristaux de forme abiétique. Le terme de la réaction est donc bien l'acide abiétique de Schulz comme nous l'avons d'ailleurs précédemment signalé. Le produit paraît assez homogène puisque les trois premières fractions qui représentent 63 0/0 du produit initial (déduction faite de l'essence) présentent des propriétés voisines (les deux premières identiques).

Les fractionnements ont été poursuivis en employant comme solvant l'alcool méthylique et en précipitant progressivement le produit par addition d'eau. 1° Nous avons ainsi, à partir de 40 gr. de Ao, obtenu les fractions suivantes :

1° 1re fraction A_{00} .... 17 grammes
2e — A_{01} 2gr,35
3e — A_{02} .... 5 grammes

Fraction A_{00}		Fraction A_{01}		Fraction A_{02}	
Temps.	$[\alpha]_J$	Temps	$[\alpha]_J$	Temps	$[\alpha]_J$
0m	−112°5	0m	−109°4	0m	− 96°6
10	− 58,7	5	− 62,4	10	− 56,8
20	− 45,2	15	− 48,4	20	− 45,0
30	− 35,5	25	− 36,5	30	− 38,0
40	− 40,1	35	− 31,5	40	− 36,9
50	− 27,8	50	− 30,0	50	− 36,2
1h00	− 26,2	1h00	− 29,7	1h 05	− 36,2 } min.
1 10	− 26,2	1 10	− 29,7 } min.	1 15	− 36,2
1 20	− 26,2 } min.	1 25	− 29,7	1 45	− 36,2
1 30	− 26,2	1 45	− 30,9	3 00	− 39,4
2 10	− 30,7	2 05	− 32,9		
		4 35	− 42,1		

Cette étude montre que l'alcool méthylique permet un fractionnement net de notre produit.

2° On a fait une 2e série de fractionnements successifs sur 150 gr. de A_0 après dissolution dans 540 cc. d'alcool méthylique. On a uniquement étudié les fractions de tête.

150gr de A0 dans 540cc d'alcool } → 110gr de A'00 105gr de A'00 dans 240cc d'alcool } → 44gr de A'000,

40gr de A'000 } → 27gr de A'0000

Fraction A'00		Fraction A'000		Fraction A'0000	
Temps	$[\alpha]_J$	Temps	$[\alpha]_J$	Temps	$[\alpha]_J$
0m	−111°3	0m	−113°3	0m	−113°2
10	− 36,4	10	− 42,0	20	
20	− 28,3	20	− 29,2	40	− 25,1 min.
30	− 27,3	30	− 26,7		
50	− 27,3 } min.	40	− 25,3		
1h 00	− 27,3	50	− 25,3 } min.		
2 30	− 35,0	60	− 25,3		
3 20	− 35,0	1h 10	− 25,5		
3 30	− 39,4	2 10	− 30,1		

Le fractionnement paraît donc arrivé à son terme à la 3e recristallisation. Nous avons donc considéré le produit obtenu comme représentant l'un des constituants acides cherchés, et nous avons déjà fait remarquer que ce constituant doit être largement dominant dans le galipot étudié.

Etude du constituant acide isolé. — Acide pinéique.

L'acide ainsi isolé présente les caractéristiques suivantes :

$$[\alpha]_J = -113^\circ 3\,; \quad \frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J} = 1{,}164. \quad \text{Point de fusion : } 119\text{-}120^\circ\,;$$

Minimum d'isomérisation : $-25^\circ 3$

Produit ultime d'isomérisation : acide abiétique; sa formule chimique est donc, comme pour cet acide : $C^{20}H^{30}O^{2}$.

Solubilité dans 100 cc. alcool 96°, à 15° C : $19^{gr},29$.

Il cristallise, en général, dans les divers solvants, en houppes cristallines formant des masses ovoïdes absolument semblables à celles données par les acides sapiniques. Nous avons pu cependant séparer quelques lamelles cristallines orthorhombiques qui s'identifient presque avec celles données par l'*acide alépique* précédemment étudié $\widehat{mm'} = 51^\circ 20'$.

S'il se rapproche beaucoup des autres acides térébenthiniques, les acides lévopimarique et alépique, par l'allure de son isomérisation en acide abiétique, il se distingue nettement de ces deux acides par ses constantes physiques, comme on le voit sur le tableau ci-dessous.

Nous pouvons donc considérer ce constituant cristallisé de la gemme de pin pignon comme un acide térébenthinique nouveau et nous lui avons, pour rappeler son origine, donné le nom d'*acide pinéique* (1).

Cet acide, par sa solubilité très grande, et ses propriétés chimiques, se classe très près de l'acide alépique : il doit être mis à côté de cet acide dans la classe des acides sapiniques. Comme l'acide alépique, en effet, il donne en solution alcoolique ou aqueuse des sels alcalins neutres ou acides, extrêmement solubles, donnant des solutions fluides incristallisables. Une solution, dans la benzine ou l'éther de pétrole d'acide pinéique, traitée par un excès d'ammoniac gazeux, donne un sel à aspect gélatineux mais qui est biréfringent. Les sels de cadmium, zinc, calcium, baryum ne sont pas précipités, en solution alcoolique, par le sel de soude

(1) C'est déjà là le nom donné par Reutter à l'un des acides extraits par lui du galipot de pin pignon, mais nous avons déjà dit que ce produit amorphe, fondant à 99° et auquel l'auteur attribue la formule $C^{17}H^{14}O^{4}$ ne saurait être regardé comme un constituant défini ; il ne saurait donc y avoir de confusion.

	Acide β-pimarique	Acide alépique	Acide pinéique
Point de fusion.....	150-152°	148°	119-120°
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$	— 282°4	— 66°2	— 113°3
Dispersion $\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$.....	1,167	1,154	1,164
Forme cristalline...	ortho-rhombique mm = 78°2	ortho-rhombique mm = 50°22	ortho-rhombique mm = 51°20
Minimum d'isomérisation..........	— 76°0	— 11°2	— 25°3
Ac. intermédiaire..	isomorphe de l'ac. abiétique	isomorphe de l'ac. abiétique f. 157-159° $[\alpha]_J > + 15°$	isomorphe de l'ac. abiétique f. 153-154°
Temps nécessaire pour atteindre ce minimum (par 1/50 HCl, 13°C)..	9 h.	26h40	»

de l'acide pinéique. Au contraire, les sels de Pb et d'Ag précipitent, mais à l'état amorphe.

Nous n'avons pas pu obtenir de nitrosochlorure ou de nitrosite de l'acide pinéique.

Étude de l'acide intermédiaire.

Ici, comme avec les acides alépique et lévopimarique, l'isomérisation de l'acide primaire se fait en acide abiétique en deux stades, caractérisés par une baisse très forte du pouvoir rotatoire avant sa remontée finale à la valeur qui caractérise l'acide abiétique.

En arrêtant par neutralisation de l'acide chlorhydrique, l'isomérisation lorsque le pouvoir rotatoire a atteint sa valeur minimum, nous avons obtenu un acide résinique isomorphe de l'acide abiétique et présentant des faciès tout à fait semblables à ceux de l'acide alépabiétique.

Les recristallisations faisaient d'ailleurs évoluer le produit vers l'acide abiétique. L'acide intermédiaire, à bas pouvoir rotatoire, est beaucoup plus soluble dans tous les solvants organiques que l'acide abiétique. Il en résulte que, pas plus ici que dans le cas de l'acide alépabiétique, nous n'avons pu obtenir à l'état pur l'acide intermédiaire, et que nous pouvons seulement dire qu'il est isomorphe de l'acide abiétique et beaucoup plus soluble que lui; *il est peut-être identique à l'acide alépabiétique.*

L'observation constante d'un minimum dans les courbes d'isomérisation des divers acides térébenthéniques, nous a conduits encore ici à contrôler l'individualité chimique du produit intermédiaire. Nous avons montré, dans le cas de l'acide lévopimarique, que la réaction était une réaction monomoléculaire et que le produit intermédiaire ne pouvait être considéré comme un chlorhydrate de l'acide primaire. Nous avons tenu à préciser également ce point par des voies nouvelles :

1° L'acide intermédiaire d'isomérisation n'est pas une association moléculaire d'acide pinéique et d'acide abiétique ; nous avons vérifié ce fait en prenant les pouvoirs rotatoires de mélanges divers de ces deux acides ; ces pouvoirs rotatoires étaient intermédiaires entre celui de l'acide abiétique et celui de l'acide pinéique ; ils pouvaient en gros se déduire de la composition du mélange par la loi de Biot ;

2° Le produit intermédiaire d'isomérisation est-il une combinaison d'acide pinéique et du solvant ? pour nous en rendre compte, nous avons étudié l'isomérisation dans divers solvants pour un même échantillon d'acide pinéique :

	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$		Concentration en HCl	Temps nécessaire pour obtenir le minimum
	départ	minimum		
Alcool méthylique......	— 73°	— 21°	5 0/0	30m
Acétone...............	— 68	— 8,7	1 —	5
Ether de pétrole........	— 55	— 5		
Ether sulfurique........	— 56	— 25 (1)		1h

Dans d'autres solvants, acide acétique, benzine, tétrachlorure de carbone, nous avons observé également une chute de pouvoir rotatoire mais le brunissement de la solution ne nous a pas permis de suivre cette chute jusqu'au minimum.

Il résulte de ces observations que la chute de pouvoir rotatoire ne peut être attribuée à une action propre du solvant puisqu'elle a lieu dans tous les cas.

3° Enfin, nous avons encore vérifié ici que le stade intermédiaire d'isomérisation ne saurait être attribué à une combinaison de l'acide avec l'acide chlorhydrique. La valeur du minimum trouvé est en effet indépendante de la teneur en HCl du mélange et,

(1) Cette détermination a été faite ici en saturant de HCl la solution éthérée d'acide, car l'addition à cette dernière d'une solution de HCl dans l'éther produit toujours un louche qui rend toute détermination impossible. La valeur —25°, trouvée pour α_J correspond par suite, ici, à un produit évolué au delà du minimum, mais l'existence de ce minimum n'en est pas moins démontrée.

d'autre part, nous avons obtenu l'isomérisation avec d'autres acides que l'acide chlorhydrique :

Agent d'isomérisation	Solvant et concentration	Minimum obtenu	Durée
Acide acétique............	pur	— 10°	260 h
Acide azotique............	1 0/0 dans l'alcool	— 22,5	50

Conclusion.

En résumé, la gemme du pin pignon contient, en grosse proportion, un acide particulier, nettement différent des acides térébenthiniques extraits jusqu'à ce jour des gemmes fraîches des autres espèces de pins. Mais cet acide, l'*acide pinéique*, se rapproche énormément par l'ensemble de ses propriétés de l'acide alépique et des acides sapiniques de la gemme de Bordeaux; comme eux il est extrêmement soluble, donne en général des sels solubles, il est extrêmement instable et conduit, par isomérisation, à l'aide des acides (ou de la chaleur) à l'acide abiétique en passant par un stade intermédiaire : l'*acide pinéabiétique* qui est très semblable et peut être identique à l'acide alépabiétique.

(Laboratoire de l'Institut du Pin.)



A. HALLER

1849-1925

Héliog. Schutzenberger, Paris

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

ALBIN HALLER

Par Mme Pauline RAMART,

Maître de Conférences à la Sorbonne.

> La recherche indépendante et libre est notre raison d'être autant sinon plus que nos fonctions enseignantes; elle porte en soi nos récompenses et nos joies.
>
> ALBIN HALLER.

Avec le professeur Albin Haller disparaît une des plus nobles figures de la Science moderne.

La maladie à laquelle il a succombé si rapidement, a été provoquée par un accident de laboratoire et ainsi fut exaucé en partie, le vœu qu'il avait formulé si souvent d'être emporté en plein labeur.

Il est né le 7 mars 1849, à Felleringen, petite localité située non loin de Mulhouse, au fond de la vallée de Thann-Saint-Amarin. Il était l'aîné de onze enfants.

Il fit ses premières études à l'école de son village, puis il suivit, pendant trois ans, les cours de l'école primaire supérieure de Wesserling. Il n'eut pas à ce moment l'occasion de visiter les manufactures de Wesserling mais son imagination d'enfant était hantée par les expériences auxquelles se livraient les ingénieurs, physiciens et chimistes attachés à ces établissements.

Le spectacle de ces grandes usines, dont les directeurs savaient pratiquer l'union de l'industrie et de la science, fit sur lui une impression profonde.

A quatorze ans, il débutait comme apprenti menuisier dans l'atelier de son père. Il eût préféré, disait-il, devenir mécanicien, et entrer dans les ateliers célèbres à l'époque d'André Kœchlin, à Mulhouse.

Deux ans plus tard, le hasard d'une conversation avec le pharmacien de Wesserling changea l'orientation de sa vie en le mettant

en relation avec M. Achille Gault, qu'Albin Haller appela son bon Génie.

Une foi scientifique profonde, une haute conception du devoir un ardent patriotisme, une grande bonté, devaient faire du jeune ouvrier le maître aimé et vénéré, le savant chargé d'honneurs dont le monde scientifique déplore la perte.

Haller aimait à évoquer cette période de sa vie. Traversant à pied la montagne qui sépare sa vallée de celle de Munster, il se présenta chez son premier maître en 1865. M. Gault apprécia très rapidement le beau caractère et l'intelligence de son élève. Il commença son éducation scientifique proprement dite, et, pendant trois ans, il lui consacra les loisirs que lui laissait la direction de son officine.

Il a dit, plus tard, que quelque direction qu'il eût prise, Haller se fût élevé au premier rang ; mais il n'est pas indifférent que ce soit dans la recherche scientifique qu'il ait eu l'occasion de prouver sa valeur.

Pour compléter son instruction, M. Gault l'envoya à Colmar, chez son frère Léon Gault, qui le prit comme aide, et lui donna des leçons de français et de latin.

En 1870, Albin Haller passait avec succès le baccalauréat ès sciences.

La guerre survint. Il s'engagea comme volontaire à Belfort. L'année 1871 fut pour lui une année profondément douloureuse : il perdit son père et dut, ayant opté pour la France comme tant d'Alsaciens, laisser de l'autre côté de la frontière sa mère et tout ce qui lui rappelait sa jeunesse.

Il rejoignit à Nancy M. Gault qui venait d'y fonder une pharmacie, et il continua de le seconder tout en préparant ses examens de licence et de pharmacie.

Quand l'Université de Strasbourg fut installée à Nancy, il y fut nommé aide-préparateur (1872), puis préparateur (1873), et enfin chef de travaux à l'Ecole supérieure de pharmacie. En quelques années, il obtint le diplôme de pharmacien, de licencié ès sciences, puis il fut reçu à l'agrégation. En 1879, il soutint sa thèse de doctorat ès sciences.

Son ascension fut désormais très rapide. Il devint successivement : maître de conférences, chargé de cours, et enfin professeur (1885) à la Faculté des Sciences de Nancy.

Son œuvre d'organisateur ou de savant a été extraordinairement féconde et présente une belle unité.

Dès 1879, il entreprit d'organiser l'enseignement de la Chimie sur de nouvelles bases. Il voulait la création d'Instituts susceptibles de former à la fois des savants et des chimistes de carrière, comme il en existait déjà en Allemagne et en Suisse. Il souffrait de constater que la collaboration des savants et des chefs d'industrie donnait à l'Allemagne une place de plus en plus importante dans l'industrie et que cette collaboration n'existait pas en France malgré les effort des Gay-Lussac, des J.-B. Dumas, des Chevreul.

Les événements de ces dernières années nous ont montré que le

salut même de la Patrie dépend de cette union de la Science et de l'Industrie.

C'est à l'apostolat d'Haller qu'est due la création, à l'Université de Nancy, de l'Institut Chimique, en 1890, et celui de Chimie physique et d'électrochimie en 1897.

On peut s'imaginer les efforts qu'il dut faire pour obtenir ces résultats. Le rapport qu'il écrivit à l'occasion de l'exposition de Chicago en 1893 a été, avec raison, considéré comme « un vrai manifeste, un avertissement d'alarme, plein de saines et courageuses vérités. »

De cette œuvre d'une si grande élévation de pensée, voici les passages les plus caractéristiques :

« Il est superflu d'ajouter que le développement progressif de l'Industrie suit parallèlement celui de la Science elle-même, et que les nations où la production intellectuelle est la plus intense, la mieux utilisée sont celles qui finissent par avoir la supériorité au point de vue industriel »...

« L'essor de l'industrie chimique allemande date du commencement de la seconde moitié du XIXe siècle. Avant cette époque la France et l'Angleterre détenaient le monopole de l'industrie chimique, elles se partageaient le marché du monde, et étaient les nations initiatrices d'où partait la plupart des découvertes et des améliorations. Presque toujours les idées premières jaillissaient en France, mais recevaient leurs premières applications en Angleterre.

« Tant que nos besoins se bornaient aux produits de la grande industrie chimique, et que l'on demandait à la nature les colorants, les médicaments, les parfums nécessaires à la consommation, la science chimique de l'industrie pouvait être relativement limitée. Les ingénieurs sortant de nos écoles spéciales étaient suffisamment préparés pour diriger les usines et améliorer les procédés de fabrication, d'autant plus que ces améliorations étaient pour la plupart d'un ordre mécanique. Mais le jour où la Chimie a élargi son domaine, où par des procédés synthétiques elle s'est posée en concurrente de la nature, où elle s'est mise à exploiter cette mine que l'on appelle le goudron de houille, où elle s'est imposée à la Médecine et à l'Hygiène, où enfin elle a forcé la porte de beaucoup d'autres industries où l'empirisme régnait en maître, il en fut autrement.

« A ce moment il fallut à l'industrie une armée de travailleurs instruits familiarisés avec toutes les méthodes des laboratoires scientifiques, pourvus de l'esprit d'initiative, et sachant tirer parti non seulement des connaissances accumulées par leurs devanciers, mais encore des découvertes qui se poursuivaient parallèlement dans le monde entier.

« Cette armée, il faut le reconnaître, l'Allemagne la possédait à point nommé.....

« Sans doute les conditions politiques résultant d'une guerre heureuse sont pour quelque chose dans cette prospérité. Mais elles ne sont pas tout, et ce n'est pas à notre situation de vaincus qu'il faut attribuer le malaise dont souffre notre industrie. »

Pour définir son œuvre d'organisation il suffira de citer certains

passages du discours prononcé en 1913, à l'occasion du jubilé d'Albin Haller, par Armand Gautier :

« Aussitôt à la Faculté de Nancy, où professait alors Forthomme, Haller se préoccupa d'y fonder nue école destinée à former des chimistes de carrière. Il connaissait les laboratoires scientifiques et industriels de l'Allemagne et, de son enquête, était résulté, pour lui, la conviction que ce n'est ni par lenr valeur intellectuelle, ni par leur plus grande aptitude au travail que s'explique la remarquable prospérité des Ecoles d'applications et des industries chimique de nos voisins de l'Est. J'estime avec Haller que le succès des Allemands tient surtout à leur esprit méthodique d'organisation et de suite ; à la discipline avec laquelle chacun accepte et poursuit sans se lasser ni se laisser détourner, l'œuvre, petite ou grande, qu'il a rêvée ou dont on lui a confié l'exécution. Elle résulte aussi de la conception utilitaire qn'on se fait en Allemagne de l'enseignement national, chaque individu étant aiguillé, dès l'école même, suivant ses aptitudes, et envoyé (sans perdre de temps à l'acquisition d'un inutile parchemin) qui dans les Universités, qui dans les instituts militaires, qui dans les écoles industrielles, usines ou fabriques, et mis aussitôt en face des réalités. Chez nos voisins tout se fait méthodiquement. En particulier dans l'industrie chimique, depuis J. Liebig et W. Hofmann, il n'est pas une découverte, un corps nouveau, une observation imprévue, un produit de laboratoire qui ne soit aussitôt examiné sous toutes ses faces au point de vue de sou industrialisation, de ses applications possibles, du profit à en tirer. Celui que la Science enrichit en enrichissant son pays n'en est que plus apprécié. »

« C'est ce que comprit parfaitement Haller. Dès 1879, s'attachant avec ténacité à la réalisation de son projet de création d'un centre à la fois scientifique et industriel, il aboutit enfin, après dix ans d'efforts et de démarches, à réunir les fonds nécessaires pour faire vivre et prospérer l'Institut Chimique de Nancy, rêvé dès 1883 par le sympathique directeur de l'Enseignement Supérieur d'alors, M. Dumont, fondé par son successeur, M. Liard, et dont Haller devint l'âme agissante et le premier Directeur.

« A la suite des progrès dont fut l'objet, surtout vers cette époque, toute cette partie de notre Science qui touche à la physique, et plus particulièrement à l'électricité, Haller, en 1897, entreprenait une nouvelle campagne auprès des grands industriels français, et même étrangers, pour fonder un Institut de chimie-physique et d'électrochimie. Trois années lui suffirent pour réunir plus de trois cent mille francs de souscriptions volontaires. Aujourd'hui, les deux Instituts fondés par lui sont en pleine prospérité.

« En même temps, par ses publications aux revues scientifiques, par ses savants rapports sur les Industries françaises et étrangères, écrits à l'occasion des Expositions de Chicago et de Paris, M. Haller justifiait, en s'appuyant sur les faits et les statistiques, la nécessité impérieuse de fournir à notre pays des laboratoires, écoles ou instituts fonctionnant comme ceux de Nancy...

« L'œuvre de la réorganisation, en France, de l'Enseignement de

la Science appliquée à l'Industrie revient donc en grande partie à M. Haller. »

Ses belles recherches, l'œuvre considérable d'organisateur et de savant, à Nancy, le désignèrent, en 1899, pour occuper la Chaire illustrée par Wurtz et Friedei et à laquelle il allait ajouter un nouveau lustre par ses travaux, par son enseignement et par son ardeur à communiquer aux élèves le culte de la recherche scientifique.

Quelques mois après, l'Académie des Sciences, dont il était membre correspondant depuis 1891, lui ouvrait ses portes. En 1905, la ville de Paris lui confiait la direction de l'Ecole de Physique et Chimie. Il y continua l'œuvre de ses prédécesseurs Schutzenberger et Lauth, en s'entourant de savants éminents.

Il est permis de rappeler à ce propos que de cet établissement scientifique si prospère sont sortis bien des industriels et des savants de premier plan.

Le discours prononcé par M. Langevin au nom de l'Ecole de Physique et Chimie montrera l'influence exercée par notre maître :

« Une idée très précise sur laquelle je me suis trouvé dès le début de notre collaboration en complet accord avec lui, a dominé toute son activité comme organisateur et comme directeur à Nancy comme à Paris, et a constitué le lien entre ses deux tendances scientifique et technique. C'est la conviction profonde que la recherche scientifique, sous sa forme la plus élevée, la plus abstraite et la plus éloignée en apparence des préoccupations industrielles est la source la plus riche des applications nouvelles et fécondes.

« Les exemples abondent pour montrer qu'un souci trop immédiat des résultats pratiques rétrécit le champ de vision et stérilise la recherche. Il faut beaucoup de science à l'ingénieur comme à l'inventeur pour faire œuvre vraiment nouvelle, mais il leur faut aussi le sens des problèmes posés par la pratique. C'est la recherche d'un équilibre entre ces deux besoins qui fait la difficulté de notre tâche, de l'adaptation vivante et jamais achevée de notre enseignement et de nos laboratoires à une science qui se transforme avec une rapidité singulière, et à des applications techniques qui peuvent être demain très différentes de ce qu'elles sont aujourd'hui. Cette double préoccupation a dominé tout l'effort de notre direction pendant ces vingt années.

« Il était également heureux de constater, par la facilité avec laquelle nos élèves se plaçaient dans les années récentes et par le nombre toujours croissant de situations, quelle place importante notre Ecole a su prendre, et la manière dont se sont affirmés à travers ces années si bien remplies la maturité de l'Ecole, et son caractère d'enseignement supérieur scientifique et technique. Nous le devons, en grande partie, à celui qui nous quitte aujourd'hui. A la clarté de l'esprit, à la force du caractère, il joignait une grande bonté et une bienveillance profonde dont tous ceux qui dépendaient de lui ont senti les effets. Nous l'avons aimé d'autant plus que nous l'approchions de plus près. »

Il faut renoncer à énumérer les titres et les distinctions dont Haller fut comblé au cours de sa longue et brillante carrière. Les Académies étrangères tinrent à honneur de le recevoir dans leur sein, les Sociétés savantes le nommèrent membre d'honneur, etc.

Il fut membre des grandes commissions, président de la Commission des substances explosives au ministère de la Guerre, président de la Commission des poudre de guerre au ministère de la Guerre et au ministère de la Marine, etc.

Son rôle dans la défense nationale a été des plus considérables. Il avait, dès 1908, succédé à Marcelin Berthelot comme président de la Commission des substances explosives, et M. Patard a rappelé, le jour de ses obsèques, l'œuvre qu'il accomplit au Service des Poudres.

Pendant la guerre il a travaillé de toutes ses forces, de toute son âme pour le salut de cette France bien-aimée.

Le 2 août 1916 il partait pour l'Alsace, en partie libérée et m'écrivait :

« Il me tarde de sortir de cette fournaise pour aller en Alsace, avec le regret cependant de ne pouvoir faire profiter aux miens qui restent ici de ces quelques jours que je passerai dans mes montagnes natales. Leur joie de les revoir françaises serait égale à la mienne, car ils connaissent depuis leur enfance toutes les parties de notre belle vallée... »

Il devait bientôt payer durement le bonheur de se retrouver, dès 1916, dans sa petite maison blanche de Wesserling. Le 8 août, une autre lettre m'annonçait que son fils unique, Georges Haller, pilote aviateur, était mort pour la France le 5 août. Henri Gault, qui avait conduit mon maître à Wesserling quelques jours auparavant, le retrouvait brisé de douleur devant cette même maison dont il avait franchi le seuil avec tant de joie.

Il ne se laissa pourtant pas abattre, et continua de se consacrer à la défense du Pays.

La citation qui accompagnait sa promotion au grade de Grand Officier de la Légion d'honneur, encore que très élogieuse, ne rend qu'un faible hommage à la science et au dévouement désintéressé dont il fit preuve aux heures difficiles :

« M. Albin Haller, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, savant universellement réputé, alsacien au patriotisme ardent, s'est consacré à la défense nationale dès le début de la guerre, a donné à la Direction des poudres de très utiles conseils pour l'amélioration des fabrications et l'utilisation d'explosifs de secours. Sur ses indications des perfectionnements de la plus haute importance ont été réalisés et des substances explosives nouvelles ont été adoptées. Services éminents, titres exceptionnels, commandeur du 20 octobre 1911. »

J'ai essayé en retraçant la carrière de Albin Haller de montrer le rôle si important qu'il a rempli soit comme savant, soit comme organisateur ; les services qu'il a rendus au Pays, à la Science, à l'Industrie. Je voudrais maintenant parler du Maître, du Chef de laboratoire.

Je l'évoque dans ce laboratoire de la Sorbonne qu'il a tant aimé. Je le revois en blouse blanche, sur sa tête une calotte grise, devant la longue table sur laquelle il effectuait des cristallisations et prenait des points de fusion. Il aimait obtenir des substances bien cristallisées, se défiant toujours de la pureté des corps liquides.

Je le revois lorsqu'il réfléchissait, arpentant la pièce de long en large...

Je me souviens de la façon si simple et si cordiale dont il accueillait ceux qui venaient lui demander conseil, ou solliciter son appui. Parfois, il les recevait dans son laboratoire, parfois aussi dans son cabinet. C'était une pièce d'aspect sévère n'ayant pour tout ornement que quelques portraits de chimistes célèbres. J'ai été souvent ému de le voir si bienveillant pour ceux cependant qui venaient lui prendre du temps.

Je garde comme un bien très précieux le souvenir de longues causeries pendant lesquelles il m'exposait ses idées sur les travaux en cours. Quelquefois il me parlait de lui-même, il évoquait sa jeunesse, la vie laborieuse et rude qui avait été la sienne. Sa pensée reconnaissante allait alors vers ceux qui l'avaient compris et encouragé. De ses origines modestes, il avait gardé l'amour de ceux qui travaillent et qui luttent.

L'âge ne semblait pas avoir de prise sur son organisme robuste. Jusqu'à ses derniers jours, il montra le même enthousiasme pour la recherche. Il se sentait, disait-il, rajeuni de vingt ans, quand il franchissait le seuil de son laboratoire. Il en avait été pendant un quart de siècle l'animateur, y consacrant toutes les heures que lui laissaient libres ses nombreuses fonctions.

L'enseignement de M. Haller inspirait à ses élèves l'amour de la Science et l'ardeur au travail. Aucun de ceux qui travaillaient sous sa direction ne se rappellera sans une émotion profonde avec quel enthousiasme réfléchi il leur communiquait sa passion de la recherche et sa foi scientifique; aucun d'eux n'oubliera avec quelle bonté il suivait leurs efforts.

Le rayonnement de cette bonté et de son affection créait dans ce laboratoire un esprit de famille, une confiance mutuelle parfaite; qui faisait bénéficier chacun de l'expérience des autres. Il se plaisait à suivre ses élèves, à les aider dans la vie, et ils lui restaient attachés par les liens d'une inaltérable affection.

Aux approches de l'heure fatale, le dernier sursaut de sa vie fut le désir de partir pour son laboratoire.

L'œuvre scientifique d'Albin Haller s'étend sur une période de plus de cinquante années. Elle présente un exemple frappant de ce que peut réaliser une intuition pénétrante jointe à une extraordinaire puissance de travail et d'observation.

Ces travaux, qui portent sur différents domaines de la chimie organique et de la chimie-physique, sont dominés par ses recherches sur le camphre et sur les synthèses au moyen de l'amidure de sodium.

Je n'essaierai pas de résumer toutes les études auxquelles il s'est livré; je me contenterai de donner un rapide aperçu de ses travaux

sur le camphre, sur les synthèses au moyen de l'amidure de sodium, dans la série de l'anthracène et du naphtalène ; j'indiquerai enfin dans quel sens il a poursuivi des recherches sur les pseudo-acides et sur l'alcoolyse.

Recherches sur le camphre et les bornéols.

Le camphre et ses dérivés furent l'objet de ses premières recherches. Il n'en abandonna jamais complètement l'étude, et plusieurs de ses élèves poursuivent encore certaines de ces recherches.

A l'époque où Albin Haller commença ses travaux, la formule de constitution du camphre n'était pas connue malgré les travaux de chimistes éminents, tels que Lemery, Liebig, Kekulé, J. B. Dumas, Baubigny, Berthelot, V. Meyer.

La formule brute du camphre avait été établie par J.-B. Dumas. Berthelot avait émis une opinion sur sa fonction, et avait fait pour le camphre une subdivision spéciale dans la classe des aldéhydes : la subdivision des carbonyles, à côté de la diphénylène-cétone et de la subérone (1).

D'autre part, on ne connaissait qu'un nombre très restreint de dérivés du camphre. Albin Haller pensa que, pour résoudre le problème de sa constitution, il fallait traiter le camphre par les agents les plus divers dans des conditions variées ; puis étudier les composés ainsi formés. Il prépara ainsi les dérivés de substitution les plus différents. Le groupe du camphre devait par là bientôt s'enrichir d'un nombre considérable de substances nouvelles.

Parmi les faits saillants découverts dans ces longues études, nous choisirons ce qui a trait au cyanocamphre, aux acides camphoriques et homocamphoriques, aux produits de condensation du camphre sodé avec les aldéhydes et les cétones. Enfin, nous résumerons rapidement les résultats obtenus sur les bornéols.

Recherches sur les acides dérivés du camphre. — Albin Haller montre que le camphre sodé, traité par le chlorure de cyanogène, donne naissance au cyanocamphre, dont l'étude, particulièrement féconde, fut le point de départ d'une suite brillante de synthèses.

Ces recherches ont puissamment contribué à la connaissance de la constitution du camphre, et, partant, à sa synthèse totale, laquelle fut réalisée 12 ans plus tard par Komppa.

Elles furent aussi l'origine de la découverte des pseudo-acides.

Suivant les conditions expérimentales, le cyanocamphre est susceptible de donner naissance, par hydratation, à deux acides : camphocarbonique et homocamphorique :

$$C^8H^{14}\left<\begin{matrix}CH{-}CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\nearrow & C^8H^{14}\left<\begin{matrix}CH{-}CO^2H\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\\ \searrow & C^8H^{14}\left<\begin{matrix}CH^2CO^2H\\ CO^2H\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

(1) Kaehler, à la suite d'une série de mémoires sur le groupe du camphre, lui attribua une fonction cétonique.

Albin Haller réalisa encore la synthèse de ce même acide homocamphorique (qu'il désigna à cette époque du nom d'acide hydroxycamphorique, puis d'acide campholique orthocarboné) à partir de l'acide camphorique, de la façon suivante :

L'anhydride camphorique, réduit par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, est transformée en olide. La campholide chauffée avec KCN donne l'acide cyanocampholique lequel, hydrolysé, se transforme en acide homocamphorique.

Cette succession de réactions peut se traduire par les formules :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

$$\rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CN\\CO^2H\end{matrix}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Or, et ceci devait être de la plus haute importance pour l'établissement de la formule du camphre, le sel de plomb de l'acide homocamphorique fournit par calcination du camphre identique en tout point au camphre qui a servi à préparer l'acide camphorique.

Comme il a été dit plus haut, au moment où Haller réalisa la synthèse de cet acide, d'après les vues de Berthelot, on avait fait du camphre une subdivision à part dans la classe des aldéhydes : la subdivision des carbonyles dans lesquelles il rangeait également la diphénylène-cétone, la subérone. Ces deux derniers composés avaient pu être obtenus en calcinant les sels de chacun des acides subérique et diphénique et depuis longtemps on n'avait plus aucun doute sur la présence du groupe CO dans ces molécules. Il n'en était pas de même du camphre et jusqu'aux expériences de Haller, on ne connaissait aucun acide en $C^{11}H^{18}O^4$ qui présentât vis-à-vis de $C^{10}H^{16}O$ les rapports que les acides subérique et diphénique présentent vis-à-vis de la subérone et de la diphénylène-cétone. Dans une conférence qu'il fit à la Société chimique de France en 1888, il mit ces faits en évidence et démontra (en s'appuyant sur ses expériences) que le camphre devait posséder le groupement :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\|\\CO\end{matrix}\right.$$

Les formules jusqu'alors proposées pour le camphre étaient celles de Kekulé et de Bredt. Si l'on adoptait la formule de Bredt l'acide homocamphorique devait, d'après Haller, être représenté par le schéma :

$$\begin{matrix}C<\begin{matrix}C^3H^7\\CH^2CO^2H\end{matrix}\\|\\C-CO^2H\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Albin Haller fit ensuite une étude approfondie des acides camphoriques, homocamphoriques et de leurs éthers, qui lui permit d'élucider le problème de leur constitution.

L'acide camphorique avait fait l'objet de recherches et de remarques du plus haut intérêt de la part de Friedel. Reprenant une hypothèse émise précédemment par Berthelot et Weyl et s'appuyant sur un ensemble de réactions, Friedel avait considéré l'acide camphorique non comme un acide dicarboxylé, mais comme une molécule à triple fonction carboxylique, cétone et alcool.

Ostwald arrivait aux mêmes conclusions d'après des mesures de conductibilité.

Albin Haller démontre de la façon suivante que l'acide camphorique possède deux groupes carboxyles.

Il prépara les deux éthers méthyliques acides α et β et les traita l'un et l'autre par de l'isocyanate de phényle, il se forma non pas des phényluréthanes mais de véritables anhydrides d'acides, formes de molécules inconnues jusqu'alors :

$$C^8H^{14}\begin{cases} COO\text{-}CH^3 \\ CO\text{———}O\text{———}CO \end{cases}\!\!\!\!\begin{matrix} CH^3\text{-}COO \\ \end{matrix}\Big\rangle C^8H^{14}$$

D'autre part, ces mêmes éthers acides, soumis à l'action de PCl^5 ou $SOCl^2$, donnent des chlorures d'acides éthers-sels qui possèdent toutes les propriétés des chlorures d'acides.

Il fit d'une façon analogue l'étude des acides homocamphoriques et campholiques. Il démontra également que ces acides ne renferment comme groupe fonctionnel que des groupes carboxyles.

Il observa les conditions de formation des éthers acides, la différence de résistance que les fonctions éthers opposent à la saponification. A la suite de ces recherches il énonça le principe suivant : « L'énergie acide des groupements fonctionnels (-COOH) dépend de la nature du noyau ou du radical auquel ces carboxyles sont combinés ou qui leur sert de point d'attache. »

Ce principe a été depuis confirmé par les travaux très importants de V. Meyer et de ses élèves sur un grand nombre d'acides.

En collaboration avec M. Blanc, Albin Haller a réalisé également la synthèse de l'acide campholique dont la constitution avait aussi été mise en doute. Ils réduisirent l'acide bromocampholique (obtenu en traitant la campholide par HBr) au moyen de l'amalgame de sodium :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O \;\longrightarrow\; C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^2Br \\ CO^2H \end{matrix}\right. \;\longrightarrow\; C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}\right.$$

Camphre cyané. — A l'époque où le camphre cyané fut préparé, il constituait le premier dérivé connu du camphre qui contint de l'azote.

Une propriété remarquable du camphre cyané est, comme l'a montré Haller, de se combiner à la potasse et à la soude concentrée ou à l'alcoolate de Na pour donner naissance à de véritables composés métalliques qui se prêtent facilement aux doubles décompositions.

Il put préparer toute une série de produits de substitution du camphre cyané en faisant agir le camphre cyanosodé sur les iodures alcooliques ou les chlorures d'acides.

Traité par des iodures alcooliques, le cyanocamphre donne naissance à des produits de substitution en C et des produits de substitution en O :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C(R)\text{-}CN\\ |\\ CO\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\text{-}CN\\ \|\\ C\text{-}OR\end{array}\right.$$

Les premiers ne sont pas attaqués par HCl à froid mais sous l'action des alcalis à l'ébullition ils subissent une hydratation avec dégagement d'ammoniac et formation d'acides alcoylhomocamphoriques. Les seconds, sous l'action de l'acide chlorhydrique se dédoublent en cyanocamphre et éther chlorhydrique.

Les chlorures d'acides réagissant sur le camphre cyanosodé ne donnent que des dérivés en O :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\text{-}CN\\ \|\\ COCOR\end{array}\right.$$

que les hydracides scindent en acides RCO^2H et cyanocamphre.

On peut aussi citer comme réaction intéressante du cyanocamphre la faculté qu'il possède de se combiner avec les alcoolates alcalins pour donner naissance à des éthers cyanocampholiques :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\text{-}CN\\ |\\ CO\end{array}\right. + ROH \longrightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2CN\\ \\ CO^2R\end{array}\right.$$

Il y a simple addition des deux molécules, ouverture d'un des noyaux et formation d'un éther cyanocampholique.

C'est au cours de ces études sur le cyanocamphre que Haller parvint à préparer l'iodocamphre. Avant lui on ne connaissait en fait de dérivés halogénés que les produits chlorés et bromés, toutes les tentatives faites pour préparer un dérivé iodé du camphre par les méthodes usuelles ayant échoué. On sait que le camphre sodé traité par le chlorure de cyanogène donne naissance au cyanocamphre, mais si au chlorure de cyanogène on substitue l'iodure de cyanogène on n'obtient pas le cyanocamphre qui serait le produit normal de la réaction mais il se forme de l'iodocamphre.

Il constata un peu plus tard que ce même dérivé iodé du camphre se forme quand l'iodure de cyanogène est remplacé par de l'iode dans cette réaction.

Recherches sur les bornéols. — Dans le cours de la préparation de nouveaux dérivés du bornéol, Haller avait été frappé des différences qui existaient au point de vue des propriétés physiques entre certains dérivés droits et leurs analogues gauches. Il entreprit l'étude systématique des bornéols naturels et des bornéols de

synthèse, ces derniers étant préparés dans des conditions bien déterminées.

Pour identifier les bornéols naturels il procéda de la façon suivante : après avoir déterminé le point de fusion et le pouvoir rotatoire de chacun de ces camphols il prépara le camphre, le bromocamphre, l'acide camphorique, correspondants, et en prit les constantes physiques.

Il exprima ainsi les conclusions qu'il a pu tirer de l'ensemble de ces comparaisons :

1° Tous les camphols naturels sont chimiquement identiques : ils ne diffèrent eutre eux que par leur action sur la lumière polarisée.

2° Les camphols de garance, de valériane, de N'gaï, de Bang-Phien, possèdent le même pouvoir rotatoire moléculaire à gauche $[\alpha]_D = -37°\text{-}38°$.

Le camphre correspondant à ces camphols est identique au camphre de matricaire.

3° Le camphol de Dryobanalops camphora a un pouvoir rotatoire égal à celui des camphols ci-dessus, mais de signe contraire $[\alpha]_D = +37°$ environ.

Le camphre qui en dérive est identique au camphre ordinaire.

4° Le camphol de succin est constitué par un mélange de camphre droit et de camphre gauche, mélange dans lequel le premier domine.

Les anomalies observées dans les points de fusion de certaines parties du camphre monobromé et de l'acide camphorique du succin lui avaient fait tout d'abord supposer qu'il y avait isomérie chimique. Cependant le faible pouvoir rotatoire que possédait ce bornéol le conduisit à penser qu'il pourrait y avoir un mélange de stéréoisomères.

Pour résoudre la question il prépara le bornéol, le camphre, le bromocamphre et l'acide camphorique racémique et compara les propriétés de ces substances avec les combinaisons correspondantes obtenues à partir du camphol du succin.

Isobornéols. — Albin Haller entreprit ensuite l'étude des bornéols instables ou isobornéols de Montgolfier (le nom de bornéols instables leur vient de ce que chauffés à haute température ils se transforment en bornéols). Ce savant avait démontré que si l'on réduit le camphre il se forme un mélange de bornéol et d'isobornéol quelle que soit la méthode de réduction employée. Montgolfier avait émis l'hypothèse que dans l'opération de la réduction il se formait un mélange à parties égales de camphol stable et de camphol instable de pouvoir rotatoire égal mais de signe contraire. Toutefois, quelle que fût la méthode employée, il obtint toujours un produit déviant la lumière polarisée.

En modifiant le procédé de réduction de Baubigny, Haller réussit à préparer directement des camphols inactifs constitués par un mélange à parties égales de bornéol et d'isobornéol.

Ce mélange fournit par oxydation les camphres qui avaient servi à leur préparation avec toutes leurs propriétés primitives y compris le pouvoir rotatoire.

Il compara les propriétés des bornéols et isobornéols et constata qu'ils diffèrent par un certain nombre de propriétés telles que le point de fusion, la solubilité, la forme cristalline.

Enfin, comme pour le camphre, il compléta l'étude de ces bornéols en préparant un grand nombre de leurs dérivés éthers, phénylurethane, etc.

La facilité avec laquelle les isobornéols se transforment partiellement en bornéols avait empêché jusqu'à l'époque où Haller se livra à leurs études d'en préparer des dérivés qui permissent de bien établir leur individualité chimique.

L'action de l'isocyanate de phényle sur les bornéols, laquelle n'exige pas le concours de la chaleur, lui a permis de préparer et d'étudier les phényluréthanes des différents bornéols.

Il put conclure du résultat de ses études :

1° Que les bornéols sont tous chimiquement identiques et ne diffèrent entre eux que par le pouvoir rotatoire.

2° Que les isobornéols sont des stéréoisomères des bornéols. Il ajoute que les quatre bornéols et isobornéols sont des composés énanthiomorphes seulement 2 par 2 ; d'une part, il y a les α-bornéols, et, d'autre part, les β-bornéols ou isobornéols.

Ces derniers énanthiomorphes, l'un par rapport à l'autre, sont en même temps stéréoisomériques avec les bornéols sans être énanthiomorphes avec eux.

Alcoylidènes-camphres. — Haller a, pour la première fois, préparé une série de composés très importants, les arylidènes et alcoylidènes-camphres. Ces substances ont servi de matières premières pour la synthèse de dérivés α-mono et disubstitués du camphre, de l'acide campholique.

L'étude de leurs propriétés optiques a été, d'autre part, d'un grand intérêt. Ces molécules possèdent la formule générale :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C=CH\text{-}R \\ \mid \\ CO \end{array}\right. \qquad \left[\begin{array}{c}\text{R étant un radical gras, aromatique,} \\ \text{hydro aromatique ou mixte.}\end{array}\right]$$

Ainsi que l'a montré Haller, on peut les obtenir par différents procédés dont les plus importants sont les suivants :

1° Condensation des aldéhydes avec le camphre sodé. Ce mode de formation s'applique surtout aux aldéhydes aromatiques.

2° En bromant les monoalcoylcamphres et traitant les dérivés α-halogénés obtenus par de la potasse alcoolique. Ce procédé permet d'obtenir les alcoylidènes-camphres des trois séries : aliphatique, aromatique, et hydroaromatique.

3° En chauffant au sein d'hydrocarbures aromatiques les bornéols et isobornéols sodés avec les aldéhydes de la série aromatique.

Réduits par l'amalgame de sodium ces composés donnent naissance aux alcoylcamphres et si l'on poursuit la réduction on obtient des alcoylbornéols.

Ils s'unissent à l'acide bromhydrique pour fournir des dérivés

bromés qui, sous l'action des alcalis, donnent des oxyacides et des acides éthyléniques avec rupture d'un des noyaux :

$$\begin{array}{l} CH^2 — CH\text{-}CH^2\text{-}CHOHR \\ |\quad\quad\quad | \\ |\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3 \\ |\quad\quad\quad | \\ CH^2 — C\text{-}CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^2 — CH\text{-}CH = CHR \\ |\quad\quad\quad | \\ |\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3 \\ |\quad\quad\quad | \\ CH^3 — C\text{-}CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^3 \end{array}$$

Enfin, Haller a montré que si l'on traite ces alcoylidènes-camphres par les dérivés organo-magnésiens, ces derniers se fixent sur la double liaison en donnant naissance à des camphométhanes disubstitués :

$$C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} C-CHR \\ | \\ CO \end{array}\right. + R'MgX \rightarrow C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} CH-CH\left<\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

Ces dernières combinaisons ont été préparées par une autre méthode qui consiste à condenser les cétones avec le camphre sodé puis à réduire les dérivés non saturés ainsi obtenus :

$$C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + RCOR' \rightarrow C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} C=C\left<\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium.

L'amidure de sodium fut entre les mains de Haller un agent de synthèse extraordinairement fécond. La méthode à l'amidure de sodium prendra place parmi les grandes méthodes de synthèse employées en chimie organique.

Dans la belle conférence qu'il fit il y a quelques années à la Société Chimique de France il donna un rapide aperçu de la variété des composés que l'on peut obtenir à l'aide de ce réactif, lequel est maintenant employé industriellement et en particulier pour la production de l'indigo artificiel.

L'amidure de sodium, qui peut s'obtenir facilement par l'action directe de l'ammoniac sec sur le sodium fondu fut utilisé dès 1894 à des fins différentes par quelques chimistes, en particulier par Titherley, Freund et Speyer, Bruhl, etc.

Dès 1904, Haller le substitua au sodium pour la préparation de dérivés sodés de quelques cétones cycliques. Il évitait ainsi la réduction partielle de la cétone mise en œuvre. On sait, en effet, que si l'on fait agir du sodium sur le camphre, par exemple, il se fait à côté du camphre sodé une certaine quantité de bornéol sodé provenant de l'action hydrogénante du sodium sur le carbonyle :

$$2C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + 2Na \rightarrow C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} CHNa \\ | \\ CO \end{array}\right. + C^8H^{14}\left<\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CHONa \end{array}\right.$$

Avec l'amidure de sodium cette réaction partielle est évitée, il se dégage de l'ammoniac et le camphre sodé obtenu est pur :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NH^2Na \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHNa\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NH^3$$

Haller montra par la suite que cette réaction est générale et s'applique à toutes les cétones aussi bien de la série grasse que de la série aromatique (seules l'acétone et l'acétophénone donnent surtout des produits de condensation) si elles possèdent au moins un atome d'hydrogène libre sur l'un des atomes de carbone voisins de la fonction cétone.

D'autre part, l'amidure de sodium possède un pouvoir substituant plus prononcé et plus étendu que l'alcoolate de sodium ou la soude caustique. C'est ainsi, comme l'a montré Haller, qu'il permet de pousser la substitution jusqu'au remplacement total des atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone voisins du carbonyle par des restes carbonés, quand on fait agir les halogénures d'alcoyles sur les dérivés sodés au moyen de l'amidure de sodium. Il n'est possible de donner ici qu'un très rapide résumé des nombreuses synthèses auxquelles se prête l'amidure de sodium et des recherches effectuées par Haller, avec ses collaborateurs et ses élèves, recherches qui s'étendent sur une période de plus de vingt années.

Ces travaux ont été faits pour une part avec E. Bauer qui, pendant dix ans fut son plus fidèle et plus dévoué collaborateur.

En dehors de l'intérêt que présentent ces synthèses en elles-mêmes, elles ont permis d'obtenir des classes de composés jusque-là inconnus ou d'une préparation difficile et dont l'étude a donné des résultats particulièrement intéressants.

Pour ne citer qu'un exemple, c'est ainsi que l'on a pu obtenir des séries entières d'alcools primaires, secondaires et tertiaires très ramifiés et dont la déshydratation ne peut s'effectuer que si elle est accompagnée de transposition moléculaire.

Dans le rapide exposé sur les synthèses au moyen de l'amidure de sodium qui va être fait, je considérerai successivement :

I. Les réactions de condensation avec élimination d'hydracides ou élimination d'eau.

II. L'action dédoublante de l'amidure par fixation de NH^3.

III. Les réactions de cyclisation.

I. — *Réaction de condensation avec élimination d'hydracides.*

Si l'on met en œuvre un dérivé sodé au moyen de l'amidure de sodium et une molécule contenaut au moins un atome d'halogène mobile, il se forme une molécule d'halogénure de sodium et le radical auquel était lié l'halogène se substitue au sodium :

$$RH + NH^2Na \rightarrow RNa + NH^3$$

$$RNa + XR' \rightarrow R\text{-}R' + NaX \quad [X = \text{halogène}]$$

Il y aura lieu de considérer l'action des carbures halogénés sur les cétones aliphatiques, mixtes, aromatiques, hydroaromatiques sodées au moyen de l'amidure.

L'action des dérivés halogénés contenant d'autres fonctions sur ces mêmes cétones sodées.

Condensation des halogénures d'alcoyles avec les dérivés sodés des cétones. — Si l'on traite une cétone par l'amidure de sodium il est possible de concevoir la formation de deux dérivés sodés l'un correspondant à la forme énolique, l'autre correspondant à la forme cétonique, s'il existe un atome d'hydrogène sur l'un des atomes voisins du carbonyle :

$$RCH^2CO\text{-}CH^2R' + NH^2Na \begin{cases} \nearrow \underset{\displaystyle Na}{RCH}\text{-}CO\text{-}CH^2R' & \text{(II)} \\ \searrow RCH\text{-}\underset{\displaystyle ONa}{C}\text{-}CH^2R' & \text{(I)} \end{cases}$$

Or, tous les halogéuures d'alcoyles agissent comme si le dérivé possédait la formule I.

$$\underset{\displaystyle Na}{RCH}CO\text{-}CH^2R' + R''X \longrightarrow \underset{\displaystyle R''}{RCH}\text{-}CO\text{-}CH^2R'$$

On peut, comme nous l'avons dit précédemment, remplacer successivement tous les atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone voisins du carbonyle par des radicaux alcoylés.

Avec les cétones de la série grasse on peut obtenir des cétones mono, di, tri ou tétraalcoylées en α.

L'acétone toutefois fait exception, sous l'influence de l'amidure de sodium elle se condense en donnant de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

Haller, après avoir étudié un grand nombre de ces cétones, tant au point de vue de leur préparation qu'au point de vue de leurs propriétés, formula les règles suivantes :

I. A partir de la pentanone-3, toutes les cétones aliphatiques saturées renfermant, dans le voisinage immédiat du groupement CO, un ou deux restes CH^2 ou CHR, sont susceptibles d'être sodées par l'amidure et, par suite, de fournir des produits de substitution alcoylés quand on traite le dérivé métallique par les halogénures alcooliques.

II. La substitution des radicaux organiques est progressive et s'arrête au terme ultime d'alcoylation qui est celui des hexaalcoylcétoues symétriques ou non symétriques :

$$R_2R_1RC\text{-}CO\text{-}CRR_1R_2 \quad \text{ou} \quad R_2R_1RC\text{-}CO\text{-}CR_3R_4R_5$$

L'alcoylation est d'autant moins facile : 1° que l'acétone est déjà plus substituée en α, 2° que les radicaux que l'on veut introduire ont un poids moléculaire plus élevé.

Suivant le degré de substitution auquel on désire aboutir on

effectue l'opération au sein de l'éther anhydre ou au sein des carbures benzéniques. Quand on opère en milieu éthéré la substitution s'arrête généralement au 3e stade, c'est-à-dire aux composés :

$$R_2R_1R\text{-}C\text{-}CO\text{-}CHR_3R_4$$

L'introduction dans la molécule du 4e radical nécessite, suivant le poids moléculaire de l'iodure alcoolique, l'emploi des milieux benzénique, toluique ou xylénique qui seuls favorisent la production préalable du dérivé sodé.

III. Les hexaalcoylcétones quelles qu'elles soient se refusent à réagir avec l'hydroxylamine, la semicarbazide et la phénylhydrazine et, de toutes les pentaalcoylacétones seule la pentaméthylacétone se combine à ces réactifs.

On ne peut envisager pour ces combinaisons la formule d'un produit non saturé car elles possèdent le pouvoir réfringent moléculaire théorique et sont facilement transformées en alcool secondaire par réduction. Cette inaptitude à se combiner avec les réactifs caractéristiques des cétones ne peut s'interpréter que par un empêchement stérique.

Avec les cétones mixtes, telles que les acétophénones et acétonaphtones, on peut également remplacer les atomes d'hydrogène fixés sur l'atome du carbure voisin du CO par des radicaux alcoyles et l'on obtient comme termes ultimes des trialcoylacétophénones et des trialcoylcétonaphtones :

$$C^6H^5CO\text{-}C{\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}} \quad \text{et} \quad C^8H^7CO\text{-}C{\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}}$$

Cependant comme dans la série aliphatique, le premier terme, l'acétophénone, donne très facilement des produits de condensation : dypnone, etc., ce qui diminue considérablement les rendements.

Pour obtenir les homologues de l'acétophénone il est nécessaire de s'adresser aux cétones :

$$C^6H^5CO\text{-}CH^2C^nH^{2n+1} \quad \text{ou} \quad C^6H^5CO\text{-}CH{\begin{smallmatrix}R\\R'\end{smallmatrix}}$$

Il a été possible de préparer ainsi, avec d'excellents rendements, les cétones mixtes les plus variées de formule générale :

$$Ar\text{-}CO\text{-}CH{\begin{smallmatrix}R\\R'\end{smallmatrix}} \quad \text{et} \quad Ar\text{-}CO\text{-}C{\begin{smallmatrix}R'\\R''\\R\end{smallmatrix}}$$

Contrairement à ce qui se passe pour les cétones entièrement substituées de la série grasse, les trialcoylacétophénones se combinent à l'hydroxylamine, à la semicarbazide.

Sauf la benzylacétophénone, qui se résinifie au contact de l'amidure, toutes les cétones du type :

$$Ar\text{-}(CH^2)^n\text{-}CO\text{-}(CH^2)^{n'}\text{-}Ar' \quad \text{et} \quad Ar\text{-}(CH^2)^n\text{-}CO\text{-}Ar'$$

donnent naissance à des dérivés substitués en α quand on les

traite par l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyle, et pour toutes ces cétones, le terme ultime de l'alcoylation est :

$$Ar\text{-}(CH^2)^n\text{-}\underset{R'}{\overset{R}{C}}\text{-}CO\text{-}\underset{R'''}{\overset{R''}{C}}\text{-}(CH^2)^{n'}\text{-}Ar' \quad (I) \qquad \text{et} \qquad Ar\text{-}(CH^2)^n\text{-}\underset{R'}{\overset{R}{C}}\text{-}CO\text{-}Ar' \quad (II)$$

Les composés répondant à la formule (I) ne donnent ni oximes, ni semicarbazones.

Action des halogénures d'alcoyle sur les cétones aromatiques.

Dans tout ce qui précède, le groupe fonctionnel des cétones ne fait pas partie intégrante du noyau. Albin Haller entreprit d'étendre sa méthode d'alcoylation aux cétones cycliques. Il voulait montrer, qu'à l'égal des cétones aliphatiques et mixtes, toutes les cétones aromatiques étaient susceptibles d'échanger leurs atomes d'hydrogène, fixés sur les carbures voisins du CO, contre des radicaux hydrocarbonés. Toute molécule cyclique renfermant l'un des complexes :

$$\begin{array}{l} -CH^2 \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -CH^2 \end{array} \; (I) \qquad \begin{array}{l} -CH\text{-}R \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -CH^2 \end{array} \; (II) \qquad \begin{array}{l} \quad\;\; R \\ -C\text{—}R \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -CH^2 \end{array} \; (III) \qquad \begin{array}{l} -CH\text{-}R \\ \quad\;\; \diagdown CO \\ -CH\text{-}R \end{array} \; (IV)$$

peut être transformée en une molécule de la forme :

$$\begin{array}{l} \quad\;\; R \\ -C\text{—}R \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -C\text{—}R \\ \quad\;\; R \end{array}$$

Les radicaux R pouvant être identiques ou différents.

Question de symétrie. — Dans le cas où la cétone est monosubstituée en α, c'est-à-dire si elle possède le groupement II, on peut se demander si en introduisant un 2e radical celui-ci se fixe en α ou en α', c'est-à-dire si l'on obtient :

$$\begin{array}{l} \quad\;\; R \\ -CH \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -CHR \end{array} \qquad \text{ou} \qquad \begin{array}{l} \quad\;\; R \\ -C\text{—}R \\ \quad\;\; \rangle CO \\ -CH^2 \end{array}$$

Sans que la question ait pu être tranchée d'une façon absolue Albin Haller a admis que le dérivé dialcoylé formé était le dérivé dissymétrique, c'est-à-dire celui qui compose la formule III.

Comme les cétones déjà étudiées, cétones aliphatiques et cétones mixtes, les dérivés possédant le complexe :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

ne donnent ni oximes ni semicarbazones. Réduits, ils fournissent les alcools secondaires correspondants avec d'excellents rendements.

Pour réaliser cette étude sur l'alcoylation des cétones, Albin Haller s'est adressé aux cétones suivantes :

I. Cyclopentanone.
II. Cyclohexanone.
III. Thuyone et isothuyone.
IV. Indanone.
V. Camphre.

Alcoylation de la cyclopentanone. — Albin Haller constata que si la cyclopentanone elle-même ne se prête pas à l'alcoylation par suite de la facilité avec laquelle elle se condense pour donner de la cyclopentylidène-cyclopentanone, les dérivés monosubstitués en α, tels que l'α-méthylcyclopentanone ou l'éther α-cyclopentanone-carbonique, sont susceptibles de donner des dérivés alcoylés en α quand on les traite par l'amidure de sodium et les halogénures d'alcoyle.

Il prépara ainsi toute une série de dérivés di, tri et tétraalcoylés α.α' de la cyclopentanone.

Alcoylation des cyclohexanones. — Les cyclohexanones, auxquelles Haller s'est adressé pour les recherches, sont les suivantes : la cyclohexanone, l'α-méthylcyclohexanone, la β-méthylcyclohexanone, la γ-méthylcyclohexanone, la menthone.

Ses premières études ont porté sur l'alcoylation de la menthone et ont été suivies de celles sur l'alcoylation de la β-méthylcyclohexanone active.

Ces dernières recherches ont abouti à la synthèse de la menthone. En effet, la β-méthylcyclohexanone active, traitée par l'amidure et l'iodure d'isopropyle, a donné la menthone, laquelle, par réduction, a été transformée en menthol :

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^3CH & & CH^2 \\ H^2C & & CH^2 \\ & CO & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^3HC & & CH^2 \\ H^2C & & CH\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2 \\ & CO & \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^3CH & & CH^2 \\ CH^2 & & CH\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2 \\ & CHOH & \end{matrix}$$

Ce menthol, au pouvoir rotatoire près, s'est montré identique au menthol naturel. L'alcoylation des cyclohexanones peut être effectuée au sein de l'éther anhydre pour les premières substitutions, mais

doit être faite au sein du benzène ou du toluène pour les dérivés tri et tétrasubstitués.

En raison des produits de condensation que la cyclohexanone et les β et γ-cyclohexanones sont susceptibles de donner au contact de l'amidure de sodium, les rendements sont meilleurs lorsqu'on s'adresse aux cyclohexanones substituées en α.

Albin Haller résuma ainsi le résultat de ses recherches sur l'alcoylation des cyclohexanones :

1° Toutes les cyclohexanones étudiées, traitées au sein d'un solvant sec et neutre par de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques sont susceptibles de fournir, avec des rendements divers, les dérivés mono, di, tri et tétra substitués en α.α′;

2° Les dialcoylcyclohexanones obtenues par alcoylation de la cyclohexanone et de l'α-méthylcyclohexanone renferment, probablement toutes, les deux radicaux substitués en α.α ;

3° Pour la γ-méthylcyclohexanone, les deux premiers radicaux substitués occupent également cette position α.α, tandis que dans la β-méthylcyclohexanone les deux nouveaux radicaux introduits se mettent en α′.α;

4° Dans les monoalcoylmenthones et, probablement aussi, dans les dialcoylmenthones, les radicaux introduits se mettent également en α.α.

Alcoylation du camphre. — C'est à l'occasion de la préparation de dérivés où le camphre sodé intervient que Haller préconise la substitution de l'amidure de sodium au métal alcalin pour la production du camphre sodé. En traitant ce camphre sodé par des halogénures d'alcoyle on peut obtenir les monoalcoyl et dialcoylcamphres.

La deuxième substitution est quelquefois assez laborieuse.

Haller a montré que l'on pouvait encore préparer les dérivés disubstitués du camphre, au moyen du camphre sodé, de la façon suivante :

On condense le camphre, préalablement sodé, avec des aldéhydes ou des cétones aromatiques, on réduit par l'amalgame de sodium le dérivé non saturé ainsi obtenu, qui est transformé en dérivé monosubstitué. Ce dernier, soumis à l'action de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles, donne naissance aux dérivés disubstitués du camphre, mais par cette méthode on ne peut obtenir que des dialcoylcamphres mixtes.

Alcoylation de la thuyone et de l'isothuyone. — Les formules adoptées respectivement pour la thuyone et l'isothuyone étant les suivantes :

CH^3-CH-CH^3 (sur C)
C
CH^2 — CH^2
CH — CO
CH-CH^3

CH^3-CH-CH^3 (sur C)
C
CH^3C — CH^2
CH^3C — CO

la thuyone devait pouvoir être alcoylée trois fois et l'isothuyone deux fois. L'expérience a justifié ces prévisions. Au sein de l'éther on obtient facilement des dérivés sodés qui donnent naissance aux dérivés monoalcoylés, il en est de même pour la deuxième alcoylation. En ce qui concerne la thuyone qui possède trois atomes d'hydrogène sur les carbones voisins du CO, la troisième alcoylation est très laborieuse et, seul, le dérivé triallylé a pu être préparé.

Les termes ultimes de l'alcoylation des deux cétones isomères peuvent donc être représentés par les schémas :

CH^3-CH-CH^3 ; CH^2 ; C<R R ; CH^2 ; CO ; C<R CH^3

CH^3-C-CH^3 ; CH^3C ; C<R R ; CCH^3——CO

Alcoylation de l'indanone. — En raison de sa constitution, l'indanone qui répond à la formule :

CH^2 ; CH^2 ; CO

doit être susceptible de donner, avec l'amidure de sodium et les halogénures alcooliques, des dérivés monoalcoylés et dialcoylés. Ici encore l'expérience a vérifié les prévisions, l'α.α-diméthylindanone a pu facilement être préparée.

Condensation des cétones sodées avec les carbures dihalogénés.

Les bromures et chlorobromures d'éthylène restent indifférents vis-à-vis des cétones sodées quel que soit le dissolvant employé. Mais si les atomes de carbone portant les halogènes sont séparés par au moins un atome de carbone la condensation se fait normalement. Ainsi que Haller l'a montré, avec les dialcoylacétophénones, par exemple, la réaction se fait en deux phases : dans la première il se fait une cétone halogénée :

$$C^6H^5\text{-CO-C}\begin{matrix}\diagup R \\ -Na \\ \diagdown R'\end{matrix} + Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br \rightarrow$$

$$C^6H^5\text{-CO-C}\begin{matrix}\diagup R_3 \\ -CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br \\ \diagdown R'\end{matrix}$$

puis une seconde molécule de cétone sodée réagissant sur la cétone halogénée, il se forme une dicétone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}R\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br\\ R'\end{cases} \qquad Na\text{-}C\begin{cases}R\\ CO\text{-}C^6H^5\\ R'\end{cases} \longrightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}R\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\begin{cases}R\\ CO\text{-}C^6H^5\\ R'\end{cases}\\ R'\end{cases}$$

Si, comme dans le bromure de triméthylène, les atomes d'halogènes sont identiques, il est difficile d'isoler le produit qui se forme dans la première phase, mais si les deux atomes d'halogène sont différents, comme lorsqu'il s'agit du chlorobromure de triméthylène, on peut, avec la plus grande facilité, préparer la cétone chlorée, l'atome de brome réagissant en premier. Albin Haller et ses élèves ont ainsi pu préparer toute une série de dicétones et de cétones δ-halogénées tant dans la série grasse que dans la série mixte.

Action des épihalohydrines sur les cétones halogénées sodées. — Les épihalohydrines se comportent comme des halogénures d'alcoyle : ainsi avec l'isopropylphénylcétone sodée, l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine donnent l'oxyde de propylène diméthylacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH^3\\ Na\\ CH^3\end{cases} + Br\text{-}CH^2\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH^2}_{O} \longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH^3\\ CH^2\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH^2}_{O}\\ CH^3\end{cases}$$

Action des éthers-sels des acides halogénés sur les cétones sodées. — M. Darzens d'une part et M. Claisen d'autre part avaient montré que si l'on traite un mélange d'éther monochloracétique et de cétone soit par de l'alcoolate de sodium (Darzens), soit par de l'amidure de sodium (Claisen) il se fait des éthers glycidiques :

$$\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>CO + Cl\text{-}CH^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 \longrightarrow \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>\underbrace{C\text{——}CH}_{O}\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$$

Haller a pu mettre en évidence que si l'on s'adresse à l'éther bromacétique ou à l'éther iodacétique ces derniers réagissent sur les cétones sodées à la manière des carbures halogénés et donnent naissance à des éthers-sels des acides γ-cétoniques :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}R\\ Na\\ R'\end{cases} + I\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}R\\ CH^2\text{-}CO^2C^2H^5\\ R'\end{cases}$$

Il en est de même des éthers-sels β-halogénés, ces derniers donnent avec les cétones sodées des éthers-sels des acides cétoniques.

Condensation des halogénures d'acyles avec les cétones sodées. — Dans ce qui précède on a vu que les carbures halogénés, les épihalohydrines et certains éthers-sels d'acides halogénés réagissent

sur les cétones sodées comme si l'atome de sodium était fixé sur l'atome de carbone en donnant ainsi des dérivés en C. Les halogénures d'acyles donnent naissance dans les mêmes conditions suivant les cétones et les halogénures d'acyles à des dérivés en C ou des dérivés en O ou encore à un mélange.

Action de l'éther chlorocarbonique. — Avec les cétones ne possédant qu'un atome d'H libre sur l'atome de carbone voisin du CO il se forme exclusivement des composés énoliques :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3} + Cl\text{-}CO^2C^2H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-}C(OCO^2C^2H^5){=}C\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$$

$$(CH^3)^3C\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3} + Cl\text{-}CO^2C^2H^5 \longrightarrow (CH^3)^3C\text{-}C(OCO^2C^2H^5){=}C(CH^3)^2$$

Avec les cétones monosubstituées en α, deux sortes d'éthers prennent naissance suivant qu'une ou deux molécules d'éthers monochlorocarboniques entrent en réaction. On obtient en général un mélange :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R \nearrow + Cl\text{-}CO^2C^2H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-}C(OCO^2C^2H^5){=}CH\text{-}R$$

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R \searrow + 2Cl\text{-}CO^2C^2H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-}C(OCO^2C^2H^5){=}C(R)\text{-}CO^2C^2H^5$$

Avec l'acétophénone sodée Albin Haller a pu mettre en évidence la formation des deux produits suivants :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5 \qquad C^6H^5\text{-}C(OCO^2C^2H^5){=}CH\text{-}CO^2C^2H^5$$

le benzoylmalonate d'éthyle et du carbéthoxycinnamate d'éthyle.

La cyclohexanone sodée donne avec le chlorocarbonate d'éthyle un éther carbéthoxylique : le carbéthoxycyclohexène.

Action du chlorure de benzoyle. — Avec le chlorure de benzoyle, Haller a montré qu'il se forme un mélange de dicétones et de leurs isomères énoliques correspondants. Ainsi avec l'isopropylphénylcétone ou la penta-méthylacétone on isole dans chacun des cas les deux isomères :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{CH^3}_{CH^3} + NH^2Na + C^6H^5\text{-}COCl \nearrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(CH^3)_2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

$$\searrow C^6H^5\text{-}C(OCOC^6H^5){=}C\langle{}^{CH^3}_{CH^3}$$

En étudiant l'action de l'hydroxylamine sur les cétones et les éthers cétoniques il constate :

1° Que les acétophénones substituées donnent facilement des oximes ;

2° Que seules les hexaalcoylcétones grasses ne se combinent pas à l'hydroxylamine ;

3° Qu'il en est de même pour les cétones mixtes tétraalcoylées en α :

$$Ar-C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix}-CO-C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix}-Ar$$

pour les α.α.α'.α'-tétraalcoylcyclanones, pour les dialcoylcamphres ;

4° Que les éthers monoalcoyl et dialcoylbenzoyl-acétiques donnent naissance à des phénylisoxazolones substituées quand on les traite par du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la potasse alcoolique ;

5° Que ces mêmes éthers, par contre, fournissent des oximes bien définies quand on fait agir le sel de Crismer en solution alcoolique. Si l'on saponifie ensuite la fonction éther et que l'on tente de mettre l'acide en liberté il se forme des phénylalcoylisoxazolones.

Dédoublement des cétones.

Au cours de ses recherches sur la condensation de diarylcétones sur le camphre sodé au moyen de l'amidure, Haller, avait toujours observé la formation d'acides et d'amides aromatiques. Or, ces composés ne pouvaient provenir que de l'action de l'amidure sur les diarylcétones. Il fit agir l'amidure de sodium finement pulvérisé sur des cétones aromatiques ArCOAr dissoutes dans des solvants neutres : benzène, toluène, xylène anhydres.

Contrairement à ce qui se passe quand on prépare un dérivé sodé il ne se dégagea pas d'ammoniac ; on obtînt peu à peu une dissolution qui, rapidement filtrée à chaud, laissa déposer une substance blanche répondant à la composition :

$$\begin{matrix}Ar \diagdown \\ Ar \diagup\end{matrix} C \begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown NH^2\end{matrix}$$

Si l'on traite ce produit par de l'eau avec précaution soit après l'avoir isolé, soit en solution, il se dépose une amide Ar $CONH^2$, on peut vraisemblablement formuler la réaction de la façon suivante :

$$\begin{matrix}Ar \diagdown \\ Ar \diagup\end{matrix} C \begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown NH^2\end{matrix} + H^2O \longrightarrow Ar-CONH^2 + ArH + NaOH$$

Cela revient donc à fixer une molécule de NH^3 sur la cétone. Avec les cétones dissymétriques Ar'COAr on obtient un mélange d'amides. Ainsi avec les *p*-tolylphénylcétones, anisylphénylcétones, il se fait un mélange en quantités variables d'amide toluique et de benzamide dans le 1er cas, d'amide anisique et de benzamide dans le 2e cas.

Avec les xylylphénylcétones la rupture se fait également dans les deux sens et l'on obtient dans chaque cas un mélange d'amide

xylique et de benzamide. Lorsque l'un des radicaux est substitué en α vis-à-vis du carbonyle la rupture sous l'influence de l'amidure de sodium est plus pénible que dans les conditions habituelles.

Ainsi avec la xylylphénylcétone-1.4.5 la scission se fait plus difficilement qu'avec les autres xylylphénylcétones. Alors que la β-naphtylphénylcétone se scinde avec facilité, l'α-naphtylphénylcétone ne donne qu'une faible quantité de produits de dédoublement même si l'on chauffe en tube scellé la solution benzénique du complexe formé avec l'amidure.

Par analogie les aryltrialcoylacétophénones ne possédant aucun atome d'hydrogène susceptibles d'être remplacé par du sodium devaient donner, dans les mêmes conditions, une réaction analogue. C'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

Ici encore la rupture peut se faire dans les deux sens :

$$Ar\text{-}CO\text{-}C{\lesssim}^{R}_{R'}{}_{R''} + NH^2Na + H^2O \;\begin{cases} \nearrow Ar\text{-}CONH^2 + CH{\lesssim}^{R}_{R'}{}_{R''} & (I) \\ \searrow ArH + {}^{R}_{R'}{}_{R''}{>}CONH^2 & (II) \end{cases}$$

De fait, suivant la nature des radicaux Ar, R, R', R'' la scission se fait soit dans un sens, soit dans un autre en quantité prépondérante. Ce procédé peut donc permettre de préparer les acides et par cela même les acides trialcoylacétiques et les carbures $HC{\lesssim}^{R}_{R}{}_{R'}$.

Si les radicaux R ont un poids moléculaire faible ou si deux d'entre eux sont des radicaux méthyles : triméthylarylcétone, benzoyldiméthylarylcétone, triméthylacétonaphtone, etc., la réaction se fait surtout dans le sens II et l'on obtient l'amide trialcoylacétique.

Avec la triméthylacétophénone, la diméthyléthylacétophénone, la benzyldiméthylacétophénone on obtient presque exclusivement du benzène et des amides trialcoylacétiques.

A mesure que le poids moléculaire des radicaux R augmente la proportion suivant laquelle la réaction I se fait augmente.

Avec des cétones telles que les diphényl-3.3-dialcoyl-2.2-acétophénones la rupture se fait surtout suivant le schéma :

$$\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}{>}CH\text{-}C{\lesssim}^{R}_{R'}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \longrightarrow \begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}{>}CH\text{-}CH{<}^{R}_{R'} + C^6H^5\text{-}CONH^2$$

Il se trouve même que dans cette série si les radicaux sont suffisamment lourds les cétones non entièrement substituées en α subissent la rupture :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}CH\text{-}\underset{}{\overset{C^2H^5}{\overset{|}{C}H}}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \;\begin{cases} \nearrow (C^6H^5)^2CH\text{-}\overset{C^2H^5}{\overset{|}{C}H}\text{-}CO^2NH^2 + C^6H^6 \\ \searrow (C^6H^5)\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5 + C^6H^5\text{-}CONH^2 \end{cases}$$

Avec les trialcoylacétonaphtones, suivant la position du groupe CO sur le noyau naphtalénique, la rupture se fait dans l'un ou l'autre sens : les composés de la série α donnent des trialcoylacétamides et du naphtalène et les dérivés β de la naphtylamide et des carbures aliphatiques.

Les cétones dans lesquelles le carbonyle est fixé sur un noyau polyméthylénique comme c'est le cas pour les benzoylalcoyltriméthylènes sont également susceptibles de se dédoubler en amide et carbure et le sens de la rupture dépend ici encore de la nature des radicaux, ainsi le benzoylméthyltriméthylène donne de la benzamide et du méthyltriméthylène tandis que le benzoylbenzyltriméthylène donne du benzène et l'amide de l'acide benzyltriméthylène-carbonique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\diagdown\ \diagup \atop CH^2}{\overset{CH^3 \atop \diagup}{C}}\text{——}CH^2 \longrightarrow C^6H^5CONH^2 + CH^3\text{-}\underset{\diagdown\ \diagup \atop CH^2}{CH}\text{—}CH^2$$

$$\begin{matrix} C^6H^5CO \diagdown \\ C^6H^5CH^2 \diagup \end{matrix} \underset{\diagup \atop CH^2}{C}\text{——}CH^2 \longrightarrow C^6H^6 + CH^2\text{—}\underset{\diagdown\ \diagup \atop CH^2}{\overset{CH^2C^6H^5 \atop \diagup}{C}}\text{-}CONH^2$$

Avec les cétones de la série grasse entièrement substituées en α, c'est-à-dire les hexaalcoylcétones, la réaction avec l'amidure est loin d'être aussi générale qu'avec les trialcoylacétophénones. Certaines d'entre elles comme l'hexaéthylacétone et la tétraméthylisovalérone résistent à l'action dédoublante de l'amidure.

Si ces cétones sont symétriques elles ne peuvent donner qu'une amide et un carbure :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \text{—} \\ R'' \diagup \end{matrix} C\text{-}CO\text{-}C \begin{matrix} \diagup R \\ \text{—} R' \\ \diagdown R'' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \diagdown \\ R' \text{—} \\ R'' \diagup \end{matrix} C\text{-}CONH^2 + CH \begin{matrix} \diagup R \\ \text{—} R' \\ \diagdown R'' \end{matrix}$$

Si les cétones sont dissymétriques, elles sont susceptibles de donner naissance par dédoublement à deux amides et deux carbures :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \text{—} \\ R'' \diagup \end{matrix} C\text{-}CO\text{-}C \begin{matrix} \diagup R''' \\ \text{—} R'''' \\ \diagdown R''''' \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \begin{matrix} R \diagdown \\ R' \text{—} \\ R'' \diagup \end{matrix} C\text{-}CONH^2 + \begin{matrix} R''' \diagdown \\ R'''' \text{—} \\ R''''' \diagup \end{matrix} CH \\ \searrow \begin{matrix} R''' \diagdown \\ R'''' \text{—} \\ R''''' \diagup \end{matrix} C\text{-}CONH^2 + \begin{matrix} R \diagdown \\ R' \text{—} \\ R'' \diagup \end{matrix} CH \end{matrix}$$

Dans certains cas la réaction se fait dans les deux sens. Dans d'autres cas et en particulier avec la diméthylbenzylpinacoline on n'a obtenu que de l'amide pivalique et de l'isobutylbenzène comme produits de dédoublement :

$$(CH^3)^3C\text{-}CO\text{-}C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \text{—} CH^2C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \longrightarrow (CH^3)^3C\text{-}CONH^2 + (CH^3)^2CH\text{-}CH^2C^6H^5$$

Les dérivés du benzoylcyclopentène et du cyclohexène se scindent également en donnant d'une part une amide et du benzène et d'autre part de la benzamide et un carbure cyclique. Avec le benzoyl-1-phényl-2.Δ_1-cyclopentène on observe la formation d'amide de l'acide phényl-2.Δ_1-cyclopentène-carbonique, de phényl-Δ_1-cyclopentène, de benzamide et de benzène.

Les dicétones ayant leurs atomes de carbone entièrement substitués en α vis-à-vis du groupe CO réagissent de façon identique avec l'amidure de sodium et sont susceptibles de donner naissance à des diamides :

$$\text{Ar-CO-C}\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{smallmatrix}\text{-(CH}^2)^n\text{-C}\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{smallmatrix}\text{-CO-Ar} \longrightarrow$$

$$2\,\text{ArH} + \text{NH}^2\text{CO-C}\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{smallmatrix}\text{-(CH}^2)^n\text{-C}\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{smallmatrix}\text{-CONH}^2$$

En résumé, la plupart des cétones de la série grasse ou de la série mixte du type hexaalcoylacétone, trialcoylacétophénone, trialcoylacétonaphtone fournissent des amides trialcoyl-acétiques et des carbures.

Les dicétones conduisent aux diamides et par conséquent aux diacides.

Dédoublement des cétones cycliques.

Albin Haller étendit cette réaction aux cétones cycliques dans lesquelles le groupe carbonyle fait partie intégrante du noyau et où les atomes de carbone voisins du groupe CO sont entièrement susbstitués. De l'ensemble des études faites sur les molécules les plus variées on peut tirer les conclusions suivantes :

Les composés contenant un noyau pentacarboné se conduisent comme les cétones de la série grasse et de la série mixte c'est-à-dire qu'elles subissent une rupture du noyau avec formation d'amide.

Jusqu'à présent il n'a pas été possible d'ouvrir un noyau hexacarboné : l'$\alpha.\alpha'$tétraméthylcyclohexanone résiste à l'action de l'amidure même au sein du xylène à l'ébullition.

Parmi les substances étudiées je citerai :

1° *La fluorénone.* Cette cétone possède un noyau de 5 atomes de carbone dont l'un est constitué par le groupement fonctionnel CO. Chauffée avec de l'amidure de sodium la fluorénone donne l'amide de l'acide diphénylorthocarbonique :

C=O (fluorénone) + NH²Na ⟶ (diphényle)–CONH²

2° *L'$\alpha.\alpha$-diméthylindanone.* L'indanone peut être transformée en diméthylindanone au moyen de l'amidure et de l'iodure de méthyle. Si l'on traite cette diméthylindanone par NH²Na elle se transforme

en benzyldiméthylacétamide :

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right>C\text{-}(CH^3)^2 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\left<\begin{matrix}CH^3\\CONH^2\\CH^3\end{matrix}\right.$$

3° *Tétraalcoyl cyclopentanones.* Toutes les cyclopentanones-$\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha$ tétrasubstituées s'ouvrent avec facilité et donnent une amide de la série grasse :

$$\begin{matrix}CH^2\text{—}CR^2\\|\qquad\quad >CO\\CH^2\text{—}CR^2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\left<\begin{matrix}R\\CONH^2\\R\end{matrix}\right.$$

L'expérieuce a été faite sur l'$\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$-tétraméthylpentanone, la β-méthyl-$\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$-tétraméthylcyclopentanone, l'$\alpha.\alpha'.\beta$-triméthyl-$\alpha.\alpha'$-dibenzylcyclopentanone, l'$\alpha.\beta'$-diméthyl-$\alpha.\alpha'.\alpha'$-tripropylcyclopentanone ;

4° *Les dialcoylcamphres.* La fénone et le camphre possèdent l'un et l'autre un noyau pentacarboné. Dans la fénone les atomes de carbone voisins du groupe CO sont entièrement substitués. Cette molécule doit donc pouvoir subir l'action dédoublante de l'amidure. C'est ce que Semmeler a vérifié, il a obtenu de la fencholamide en chauffant la fénone avec NH^2Na.

Les dialcoylcamphres possèdant le même complexe que la fénone devaient se comporter comme cette dernière. L'expérience a pleinement vérifié ces prévisions et Haller a réussi à transformer tous les dialcoylcamphres en dialcoylcampholamides :

$$\begin{matrix}CH^2\text{———}CH\text{———}C<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\|\qquad\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3\qquad|\\CH^2\text{———}C\text{———}CO\\CH^3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH^2\text{———}CH\text{———}CH<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\\|\qquad\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3\\CH^2\text{———}C\text{———}CONH^2\\CH^3\end{matrix}$$

Réactions de cyclisation.

1° *Préparation des pyrrolidones.* Nous avons vu dans ce qui précède que les trialcoylacétophénones traitées par NH^2Na se scindaient en carbures et amides. Les allyldialcoylacétophénones se distinguent des cétones saturées par la propriété qu'elles possèdent de donner naissance à des pyrrolidones. Cette réaction constitue une excellente méthode de préparation des trialcoylpyrrolidones, composés qui n'étaient pas encore connus :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\left<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right.\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 \longrightarrow C^6H^6 + \begin{matrix}R\quad R\\ \diagdown\diagup\\C\text{———}CH^2\\|\qquad\quad|\\CO\qquad C\text{-}CH^3\\ \diagdown\quad\diagup\\NH\end{matrix}$$

Préparation des hydropyridines. — L'obtention des cétones δ chlorées est facile si l'on fait agir l'amidure de sodium et le chlorobromure de triméthylène sur les homologues de l'acétophénone.

Ces cétones chlorées traitées par de l'ammoniac sont transformées en dialcoyltétrahydropyridines avec d'excellents rendements :

$$\text{Ar–CO–C}\begin{smallmatrix}\diagup R \\ -CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}Cl \\ \diagdown R'\end{smallmatrix} \longrightarrow \text{Ar–C}\begin{smallmatrix} \diagup C(R)(R')\diagdown \\ \\ \| \quad\quad\quad CH^2 \\ \quad\quad\quad | \\ N \quad\quad\quad CH^2 \\ \diagdown CH^2 \diagup \end{smallmatrix}$$

Nous avons terminé l'examen rapide des synthèses effectuées au moyen de l'amidure de sodium par Albin Haller et ses élèves.

Il a pu préparer ainsi avec la plus grande facilité un nombre considérable de substances jusqu'alors inconnues. Elles présentent la particularité d'être très arborescentes et de se prêter à des transformations les plus diverses.

Il suffira d'indiquer quelques-unes des recherches que Haller et ses élèves ont effectuées en prenant comme matière première les composés préparés au moyen de l'amidure pour donner une idée de l'étendue du champ d'investigation que cette méthode de synthèses a ouvert aux chercheurs.

Comme nous l'avons vu on peut facilement préparer des séries entières de cétones de formules générales :

$$\text{Ar–CO–C}\begin{smallmatrix}\diagup R'' \\ -R' \\ \diagdown R\end{smallmatrix} \longrightarrow \text{Ar–CHOH–C}\begin{smallmatrix}\diagup R'' \\ -R' \\ \diagdown R\end{smallmatrix}$$

Ces cétones, réduites, donnent naissance à des alcools secondaires. Or, il suffit d'examiner la formule de ces alcools pour se rendre compte qu'ils ne peuvent se déshydrater sans que la structure de la molécule soit modifiée, c'est-à-dire sans qu'il se produise des transpositions moléculaires.

La possibilité de faire varier les radicaux R et Ar permet de comparer l'aptitude migratrice de ces différents groupements (thèse de doctorat de Mlle Apolit).

Par l'action des halogénures d'arylmagnésium sur ces mêmes cétones il est facile d'obtenir des alcools tertiaires répondant au schéma :

$$\text{Ar–CO–C}\begin{smallmatrix}\diagup R \\ -R' \\ \diagdown R''\end{smallmatrix} + \text{XMgAr'} \longrightarrow \begin{smallmatrix}Ar\diagdown \\ Ar'\diagup\end{smallmatrix}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{–C}\begin{smallmatrix}\diagup R \\ -R' \\ \diagdown R''\end{smallmatrix}$$

et qui possèdent également une structure telle qu'ils ne peuvent se déshydrater sans transposition (thèse de Mme Ramart).

Les amides obtenues soit par rupture des cétones, soit par hydratation des nitriles alcoylés au moyen de l'amidure de sodium sont

transformées par réduction en alcools primaires entièrement substitués en α. Ces alcools se prêtent également à l'étude des transpositions moléculaires :

$$\begin{matrix}R \\ R' \\ R''\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CONH^2 \longrightarrow \begin{matrix}R \\ R' \\ R''\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH^2OH$$

(thèse de Blondeau).

Enfin nous avons déjà signalé, la préparation dans de très bonnes conditions, des méthyldialcoylpyrrolidones ce qui permet l'étude de toute une classe de composés qui ne pourraient actuellement être obtenus par une autre méthode.

* * *

Alors qu'ilétait encoreà Nancy Albiu Halier fit en collaboration avec M Guyot une série d'études extrêmement intéressantes sur les phtaléines, les dérivés du dibenzoylbenzène, du triphénylméthane, de l'anthrone et de l'anthracène. Il parvint à fixer la constitution de nombreux composés dont la formule de structure était discutée, à élucider des phénomènes de transpositions moléculaires qui se produisent au cours des traitements auxquels l'acide tétraméthyldiamidotriphénylméthane-*o*-carbonique a été soumis, à réaliser la synthèse du vert phtalique et à en fixer la constitution.

Il serait évidemment trop long de résumer ici chacun de ces travaux; je signalerai surtout ceux qui ont présenté le plus d'importance au point de vue théorique en particulier l'étude sur les phtaléines, sur les dérivés de l'acide *o*-benzoylbenzoïque et du dibenzoylbenzène et sur la synthèse du vert phtalique.

Contribution a l'étude des phaléines.

La similitude des réactions qui existe entre le dibenzoylbenzène et le diphénylphtalide avait conduit MM. Haller et Guyot à faire une étude comparative des dérivés du diphénylphtalide et les dérivés correspondants du dibenzoylbenzène.

Il est généralement facile de passer d'un terme quelconque de la série du dibenzoylbenzène à la phtalidéine correspondante. Le processus de la réaction peut être représenté de la façon suivante :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown CO\text{-}C^6H^5\end{matrix} + 4H^2 \longrightarrow C^6H^4\begin{matrix}\diagup CHOH\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown CHOH\text{-}C^6H^5\end{matrix} + O - 2H^2O \longrightarrow$$

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup C(OH)\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!>\!C^6H^4$$

Il n'en est pas de même de la réaction qui consiste au passage d'une phtaléine au dérivé dibenzoylé correspondant; ceci suppose une transposition moléculaire profonde. Ces phénomènes de transposition ont été observés sur différentes phtaléines. L'étude en a

été faite spécialement sur la diméthylaniline-phtaléine, substance bien connue et facilement accessible.

La constitution de la diméthylaniline-phtaléine est bien établie par les différentes méthodes d'obtention de ce composé. Albin Haller l'a préparée avec un rendement presque quantitatif en condensant la diméthylaniline avec l'acide diméthylaminobenzoylbenzoïque. Les deux groupes aminés s'y trouvent bien fixés en para vis-à-vis de l'atome de carbone central puisque l'acide qui en dérive par réduction, chauffé avec de la baryte anhydre se transforme en la leucobase du vert malachite :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C-[C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \\ \quad > O \\ CO \end{array} \right. \rightarrow C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH-[C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \\ COOH \end{array} \right. \rightarrow$$

$$C^6H^5-CH-[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$$

La diméthylaniline-phtaléine fut réduite en acide tétraméthyldiaminotriphénylméthane-*o*-carbonique auquel on a fait subir successivement la même série de traitements qu'à l'acide triphénylméthane-*o*-carbonique lui-même pour le transformer en dérivés anthracéniques.

On sait en effet que, sous l'influence des déshydratants, cet acide perd facilement une molécule d'eau et donne le phénylanthranol susceptible de fournir par oxydation le phénwritten yloxanthranol :

CH ... CO^2H → C ... C—OH

Le produit obtenu à partir de la diméthylaniline-phtaléine fut tout d'abord considéré par Haller comme un tétraméthyldiaminodiphénylanthranol ou plus exactement, à la suite de mesures cryoscopiques, comme un bitétraméthyldiamino-diphénylanthranol et le composé qui en dérive, par oxydation, comme un tétraméthyldiaminophényloxanthranol. D'autre part, les propriétés de ces composés cadraient parfaitement avec les propriétés connues des anthranols et des oxanthranols.

C'est à la suite d'un travail de M. Guyot poursuivi en collaboration avec M. Pignet, que cette première interprétation fut abandonnée.

Ces savants avaient préparé le tétraméthyldiamino-*o*-dibenzoylbenzène et avaient constaté que les propriétés physiques et chimiques de ce composé se confondaient avec celles du tétraméthyldiaminophényloxanthranol supposé.

En présence de ces résultats inattendus MM. Haller et Guyot reprirent l'étude de ce dernier corps.

La méthode de préparation du tétraméthyldiaminodibenzoylbenzène qui consiste à traiter le chlorure de l'acide diméthylamino-

benzylbenzoïque par de la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium puis à oxyder le produit ainsi obtenu aurait seul suffit à établir sa formule de constitution :

$$C_6H_4\begin{cases}-CH^2-C^6H^4N(CH^3)^2\\-COCl\end{cases} + C^6H^5N(CH^3)^2 \rightarrow$$

$$C_6H_4\begin{cases}-CH^2-C^6H^4N(CH^3)^2\\-CO-C^6H^4N(CH^3)^2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CO-C^6H^4N(CH^3)^2\\-CO-C^6H^4N(CH^3)^2\end{cases}$$

Comme il était tout à fait important de ne laisser subsister aucun doute sur la structure de ce composé, ils en préparèrent un grand nombre de dérivés : diamine, phtalazine, diol, etc...

Enfin ils montrèrent que sous l'action de la potasse le produit se scinde quantitativement en benzène et acide diméthylaminobenzoïque :

$$C_6H_4\begin{cases}-CO-C^6H^4N(CH^3)^2\\-CO-C^6H^4N(CH^3)^2\end{cases} \rightarrow C^6H^6 + C^6H^4N(CH^3)^2 \text{ (}\vert\text{ } CO^2H)$$

Ils traitèrent de la même façon le tétraméthyldiaminophényloxanthranol supposé et les résultats furent identiques. Il était alors facile de montrer que la formule anthracénique devait être abandonné. La formation d'une dioxime, d'une phtalazine, etc... était déjà peu compatible avec une semblable constitution, mais quel que soit le mécanisme des réactions qui permettent de passer de la diméthylaniline-phtaléine à un tétraméthyldiaminophényloxanthranol il est impossible d'en concevoir un qui conduise à un dérivé donnant de l'acide diméthylaminobenzoïque par fusion alcaline.

MM. Haller et Guyot ont donné une interprétation des différentes réactions et des transpositions qui peuvent se produire au cours de la transformation de la diméthylaniline-phtaléine en tétraméthyldiaminodiphénylbenzène. Ils supposent que la transposition s'est produite lors de la déshydratation de l'acide tétraméthyldiaminotriphénylméthane-*o*-carbonique :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left[C_6H_4-N(CH^3)^2\right]^2\\ \vert\quad O\\ CO\end{matrix}\right. + H^2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH\left[C_6H_4N(CH^3)^2\right]^2\\CO^2H\end{cases}$$

$$-H^2O \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-C_6H_4N(CH^3)^2\\ \quad O\\ C-C_6H_4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + O \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO-C^6H^4N(CH^3)^2\\CO-C^6H^4N(CH^3)^2\end{cases}$$

A l'époque où Haller entreprit avec M. Guyot l'étude des phtaléines, on envisageait pour ces composés deux formules de constitution ; l'une d'elles admettait deux fonctions phénoliques (I), l'autre une fonction phénolique et une fonction quinonique (II) et ceci en raison de la propriété qu'elles possèdent de fournir une oxime :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C=(C^6H^4OH)^2\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right. \qquad (I) \qquad\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^6H^4OH\\ | \\ C^6H^3O\\ CO^2H\end{matrix}\right. \qquad (II)$$

Cependant, l'existence d'une phtaléine-oxime invoquée au début comme un argument irréfutable en faveur de la théorie quinonique ne présente plus aujourd'hui le même intérêt, H. Meyer et R. Meyer ayant montré, par des voies différentes et indépendamment, que d'autres formules de constitution peuvent également rendre compte de la formation de cette oxime.

L'étude de ces molécules fut entreprise afin de démontrer qu'elles renferment, à l'état libre et en solution alcaline, deux fonctions phénoliques.

L'expérience a confirmé cette manière de voir. Deux molécules d'isocyanate de phényle se combinent à une molécule de phénolphtaléine et de fluorescéine pour donner des phényluréthanes. Ceci ne peut s'interpréter avec des formules quinoïdiques :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C=(C^6H^4OCONHC^2H^5)^2\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right. \qquad\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C^6H^3OCONHC^6H^5\\ >O\\ C^6H^3OCONHC^6H^5\end{matrix}\right.\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right.$$

D'autre part, envisageant ces colorants à l'état de sels, l'action des halogénures d'alcoyle sur ces derniers, devait décider entre les deux formules. Considérons les phtaléines, avec la forme lactonique, on doit obtenir des éthers oxydes (A) dans lesquels les radicaux alcooliques sont difficilement éliminables par saponification. Avec la formule quinoïdique au contraire, l'une des fonctions éthers possèdera un radical éliminable par les alcalis (B) :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^6H^4OR\\ | \\ C^6H^4OR\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right. \qquad (A) \qquad\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4OR\\ C^6H^4O\end{matrix}\right.\\ CO^2R\end{matrix}\right. \qquad (B)$$

Or, ici encore l'expérience a montré que les molécules obtenues par éthérification se comportent comme des éthers phénoliques de la forme (A).

L'exactitude de ces formules de constitution a été confirmée, du moins en ce qui concerne le composé éthoxylé, par l'identité de cet éther avec le produit de condensation du chlorure de phtalyle avec le phénéthol.

Les recherches sur la fluorescéine conduisirent Haller et Guyot à préparer un certain nombre de rhodamines.

En nitrant le chlorure de fluorescéine ils ont obtenu un composé chloronitré qui, par suite de la présence du groupe NO^2 dans sa molécule se prête plus facilement aux doubles décompositions. En traitant ce composé chloronitré par des amines on obtient des rhodamines nitrées qui, par réduction, fournissent des combinaisons aminées qui sont de véritables matières colorantes.

Les recherches sur l'acide *o*-benzoylbenzoïque et ses dérivés avaient été entreprises en vue d'une étude générale sur les acides *o*-benzoylbenzoïques substitués. Les résultats de ces recherches ont été extrêmement intéressants. Elles ont permis de mettre en évidence la tautomérie de l'acide *o*-benzoylbenzoïque et de son chlorure, elles ont abouti à la découverte de toute une série d'acides dialcoylaminobenzoylbenzoïques et de nombreuses tétraalcoyldiaminodiphénylphtalides.

Le chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque fut isolé à l'état cristallisé et pur. Traité par du benzène ou de la diméthylauiline en présence de chlorure d'aluminium, ce composé donne naissance au diphénylphtalide et au diméthylaminodiphénylphtalide dont la constitution est bien établie. Or, ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que l'acide benzoylbenzoïque fonctionne dans certaines conditions comme une γ-lactone (I) et que le chlorure correspondant :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C(OH){-}C^6H^5\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right. \ (I) \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C(Cl){-}C^6H^5\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right. \ (II) \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C(Ar){-}C^6H^5\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right.$$

possède la formule II.

L'acide *o*-benzoylbenzoïque avait été préparé par la méthode de Friedel et Crafts; grâce à l'emploi du sulfure de carbone comme solvant et agent modérateur, Haller put étendre cette réaction et effectuer la synthèse d'un grand nombre d'acides dialcoylaminobenzoylbenzoïques.

Ces acides constituent des matières premières précieuses pour la préparation des dialcoylaminoanthraquinones, substances inconnues jusqu'alors. Traités par des réducteurs, ces acides fournissent en effet des acides dialcoylaminobenzoylbenzoïques lesquels subissent avec la plus grande facilité la condensation anthranolique en donnant des anthranols. Ces derniers composés, oxydés, se transforment facilement en anthraquinones :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C(OH){-}C^6H^4NR^2\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2{-}C^6H^4NR^2\\ CO^2H\end{array}\right. \longrightarrow$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH\\ CO\end{array}\right\rangle C^6H^3NR^2 \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle C^6H^3NR^2$$

En appliquant cette série de réactions aux acides dialcoylamino-benzoylbenzoïques méta hydroxylés ils obtinrent des produits qui, traités par de l'acide sulfurique fumant, fournissent des dialcoylami-nooxyanthraquinones qui sont de véritables matières colorantes.

D'autre part, ces mêmes acides dialcoylbenzoylbenzoïques peuvent fixer sous l'influence de déshydratants une nouvelle molécule d'amine aromatique tertiaire et donner avec un rendement quantitatif des tétraalcoyldiaminodiphénylphtalides :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C(OH)-C^6H^4NR^2 \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right. + C^6H^5NR'^2 \rightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C(C^6H^4NR'^2)-C^6H^4NR^2 \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right.$$

Parmi ces composés, seul le diméthyldiéthyldiaminodiphénylphtalide avait déjà été préparé par O. Fischer mais par une tout autre voie.

Préparation et constitution du vert phtalique.

O. Fischer avait donné le nom de vert phtalique à une matière colorante qu'il avait obtenue en petite quantité en faisant agir le chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium.

Il avait attribué à ce composé la constitution du tétraméthyl-diaminophényloxanthranol dont la formation serait due, selon lui, à la présence dans le dichlorure de phtalyle d'une petite quantité de chlorure symétrique (le chlorure dissymétrique donnant de la diméthylanilinephtaléine).

Haller étudia l'action de la diméthylaniline sur le chlorure de phtalyle et constata que les rendements en vert phtalique sont infimes, ce qui le conduisit à penser que la formation de la matière colorante était due à la présence d'une impureté dans le chlorure de phtalyle, impureté qui n'était autre, que le tétrachlorure de phtalyle.

Pour étudier la question, il commença par faire agir le chlorure de phtalyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Il constata qu'à côté de la diphénylphtalide, produit normal de la réaction, il se forme de petites quantités de diphénylanthrone.

Ils traitèrent alors le tétrachlorure de phtalyle par le benzène en présence de chlorure d'aluminium et obtinrent de la diphénylanthrone avec un rendement de 40 0/0. D'autre part, ils constatèrent que suivant la quantité de chlorure d'aluminium employé, la réaction pouvait s'effectuer en plusieurs phases.

On pouvait à volonté obtenir comme produit principal : de l'anthraquinone, du phényloxanthranol, et enfin de la diphénylanthrone quand la quantité de chlorure d'aluminium est suffisante pour produire une réaction complète

Cette étude permit d'assigner au tétrachlorure de phtalyle une forme dissymétrique car des deux formules proposées pour ce composé :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CCl^3\\ \\ CO\text{-}Cl\end{array}\right. \quad , \qquad C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C=Cl^2\\ \quad >O\\ C=Cl^2\end{array}\right.$$

et entre lesquelles aucune réaction n'avait jusqu'ici permis de décider, la formule dissymétrique seule rend compte de la formation des substances signalées plus haut.

Une molécule de benzène réagit d'abord pour donner le chlorure d'anthraquinone lequel, si l'on arrête la réaction à ce stade, en présence d'eau se transforme en anthraquinone. Avec une quantité suffisante de chlorure d'aluminium deux molécules de benzène sont susceptibles de se condenser pour donner le chlorure de phényloxanthranol qui, sous l'action de l'eau, donne naissance au phényloxanthranol, enfin si trois molécules de benzène se condensent on obtient la diphénylanthrone :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CCl^3\\ \\ CO\text{-}Cl\end{array}\right. + C^6H^6 \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C=Cl^2\\ \quad >C^6H^4\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}\text{-}C^6H^5\\ \quad >C^6H^4\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C\text{-}(C^6H^5)^2\\ \quad >C^6H^4\\ CO\end{array}\right.$$

La formation de ce dernier composé aux dépens du dichlorure de phtalyle était donc due à la présence dans ce dernier de tétrachlorure dont le point d'ébullition est voisin du dichlorure.

Le vert phtalique devait par analogie avoir une origine semblable. De fait, le tétrachlorure de phtalyle agit sur la diméthylaniline au sein du sulfure de carbone et en présence de chlorure d'aluminium, donne le vert phtalique de Fischer avec des rendements variant de 60 à 90 0/0.

O. Fischer avait assigné au vert phtalique la constitution du chlorhydrate de tétraméthyldiaminophényloxanthranol dont la formation était due d'après lui à la présence, dans le chlorure de phtalyle mis en œuvre, d'une certaine quantité de chlorure symétrique, le chlorure dissymétrique donnant de la diméthylanilinepthaléine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}Cl\\ \\ CO\text{-}Cl\end{array}\right. + 2C^6H^5N(CH^3)^2 \longrightarrow$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \quad >C^6H^3N(CH^3)^2\\ CO\end{array}\right. + H^2O + HCl$$

L'eau formée réagit ensuite, donne du chlorure et le remplace par OH :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2\\ \quad >C^6H^3N(CH^3)^2\\ CO\end{array}\right.$$

Vert phtalique d'après Otto Fischer.

En se basant sur l'action du tétrachlorure sur le benzène, par analogie, le vert devait avoir la constitution d'une hexaméthyltriaminodiphénylanthrone. Cependant, l'analyse de ses sels avait conduit les auteurs à assigner à la base libre la formule brute $C^{32}H^{35}N^3O^2$ et non $C^{32}H^{33}N^3O$ comme l'exlgerait la formule de l'hexaméthyltriaminodiphénylanthrone.

D'autre part cette constitution ne rendait pas compte des analogies évidentes au point de vue tinctorial que ce colorant présente avec les colorants de la série du vert malachite : M. Rosenstiehl proposa la formule suivante qui fut adoptée par Albin Haller :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} = [C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \\ CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \end{array} \right.$$

Cette formule se justifie, d'autre part, du fait que le tétrachlorure de phtalyle ainsi que l'a montré Haller possède un schéma dissymétrique qui en fait un phénylchloroforme substitué en O par le groupe -COCl et que le phénylchloroforme traité par la diméthylanaline donne du vert malachite.

Enfin, je ne veux pas terminer ce rapide aperçu des travaux que Haller a effectué avec M. Guyot, sans signaler les synthèses dans la série anthracénique. Ils ont pour la première fois préparé des dérivés γ substitués symétriques et dissymétriques de l'anthracène.

C'est ainsi qu'en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone ils ont préparé le phényloxanthranol déjà connu puis le dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique ; puis, à partir de ce diol, ils ont obtenu le dichlorure, le diphénylanthracène et enfin, par réduction de ce dernier, le dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique.

Cette série de synthèses peut être représentée par les schémas :

$$C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4 \rightarrow C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} C(OH)(C^6H^5) \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4 \rightarrow C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} C(OH)(C^6H^5) \\ C(OH)(C^6H^5) \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4$$

$$\rightarrow C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} C(Cl)(C^6H^5) \\ C(Cl)(C^6H^5) \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4 \rightarrow C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} C(C^6H^5) \\ | \\ C(C^6H^5) \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4 \rightarrow C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} CH(C^6H^5) \\ CH(C^6H^5) \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4$$

Ils ont également préparé le dihydrure d'anthracène-γ-hydroxylé-

γ-triphénylé et ses dérivés :

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c}
(C^6H^5)^2 \\
\| \\
C \\
C^6H^4 \diagup \quad \diagdown C^6H^4 \\
\diagdown \quad \diagup \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
OH \qquad C^6H^5
\end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{c}
(C^6H^5)^2 \\
\| \\
C \\
C^6H^4 \diagup \quad \diagdown C^6H^4 \\
\diagdown \quad \diagup \\
CH \\
| \\
C^6H^5
\end{array}
\end{array}
$$

Pour cela ils ont fait agir le bromure de phényl-magnésium sur leur diphénylanthrone. Le carbinol obtenu a fourni ensuite, par réduction, le carbure cherché.

Ils ont enfin pu réaliser la synthèse d'hydrures d'anthracène-γ-tétrasubstitués de la forme :

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c}
C^6H^5 \quad C^6H^5 \\
\diagdown \quad \diagup \\
C \\
C^6H^4 \diagup \quad \diagdown C^6H^4 \\
\diagdown \quad \diagup \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
C^6H^5 \quad C^6H^4R
\end{array}
& \text{et} &
\begin{array}{c}
C^6H^5 \quad C^6H^4R \\
\diagdown \quad \diagup \\
C \\
C^6H^4 \diagup \quad \diagdown C^6H^4 \\
\diagdown \quad \diagup \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
C^6H^5 \quad C^6H^4R
\end{array}
\end{array}
$$

dans lesquels $R = OH$, OC^2H^5, NH^2 $N(CH^3)^2$ $N\text{-}(C^2H^5)^2$

Recherches sur les pseudo-acides.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, l'étude du cyanocamphre a été le prélude d'uue suite de recherches de la plus haute importance. Ayant observé que le camphre cyané possédait une certaine acidité, Albin Haller eut l'idée d'introduire le groupe -CN dans des molécules contenant déjà des radicaux dits négatifs.

Avant les travaux de Haller on ne connaissait en fait de pseudo-acides que les dérivés nitrés du méthane et de ses homologues obtenus par V. Meyer. Mais ces composés doivent leur acidité au groupe NO^2 et non à un radical organique.

En découvrant les éthers cyanomaloniques, dicyanoacétiques, acylcyanacétiques et beuzoylcyanacétiques, notre maître a établi l'influence acidifiante qu'exerce sur le méthane l'introduction d'un, deux ou trois radicaux négatifs au lieu et place d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène.

Les pseudo-acides ainsi obtenus décomposent les carbonates et ont une chaleur de neutralisation du même ordre que celle des acides chlorhydrique et acétique suivant les cas. Ils sont susceptibles de donner des sels parfaitement cristallisés et bien définis. Il leur donna le nom d'acides méthiniques.

Il prépara plusieurs séries de ces composés, chacune d'elles correspondant à l'un des schémas :

$$
\begin{array}{cccc}
HC\begin{array}{l} \diagup (CO^2C^2H^5)^2 \\ \diagdown CN \end{array}
&
HC\begin{array}{l} \diagup CO^2C^2H^5 \\ \diagdown (CN)^2 \end{array}
&
HC\begin{array}{l} \diagup COR \\ -CO^2C^2H^5 \\ \diagdown CN \end{array}
&
HC\begin{array}{l} \diagup CO\text{-}Ar \\ -CO^2C^2H^5 \\ \diagdown CN \end{array}
\\
\text{(I)} & \text{(II)} & \text{(III)} & \text{(IV)}
\end{array}
$$

Les substances de formule I et II furent obtenues en traitant respectivement l'éther malonique et l'éther cyanacétique sodés par le chlorure de cyanogène. Les molécules de la forme III et IV en faisant agir les chlorures d'acides sur l'éther cyanacétique sodé.

La découverte et l'étude de ces éthers ont permis à Haller de formuler le principe suivant :

« Toutes les fois qu'on introduit un groupe cyanogène dans un groupe méthylène compris soit entre deux radicaux $-CO^2R$ ou entre un radical $-CO$ et un groupe $-CO^2R$ la molécule prend une fonction acide. »

En dehors de leur caractère acide ces molécules possèdent d'intéressantes propriétés que Haller mit en évidence : Tandis que les éthers acylcyanacétiques de la série grasse donnent lieu à des réactions complexes quand on les traite par l'eau bouillante, les éthers benzoyl, toluylcyanacétiques se dédoublent nettement dans ces conditions en cyanacétophénones, CO^2 et alcools,

$$HC\begin{cases}CO-Ar\\CN\\CO^2C^2H^5\end{cases} \longrightarrow Ar-CO-CH^2-CN + CO^2 + C^2H^5OH$$

Les cyanacétophénones qui prennent ainsi naissance sont susceptibles d'être converties en éthers β-cétoniques $Ar.CO.CH^2CO^2R$.

D'autre part, si sur le sel d'argent de l'éther cyanomalonique, et de l'éther dicyanacétique on fait agir les halogénures d'alcoyles la condensation s'opère normalement et l'on obtient les éthers alcoylcyanomaloniques et alcoylcyanacétiques :

$$Ag-C\begin{cases}(CO^2C^2H^5)^2\\CN\end{cases} + RI \longrightarrow R-C\begin{cases}(CO^2C^2H^5)^2\\CN\end{cases}$$

Il n'en est plus de même si l'on répète la même opération avec les éthers acétocyanacétiques, phénylacétocyanacétiques, benzoylcyanacétiques. Ces dérivés réagissent comme des énols et leurs dérivés argentiques traités par des iodures alcooliques donnent des dérivés en O;

$$R-CO-CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CN\end{cases} \longrightarrow \underset{\displaystyle OAg}{R-\overset{}{C}}=C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CN\end{cases} + R'I \longrightarrow$$

$$\underset{\displaystyle OR'}{R-C}=C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CN\end{cases}$$

$R = CH^3,\quad C^6H^5,\quad C^6H^5CH^2$

$R' = CH^3,\quad C^2H^5,\quad C^3H^7,\quad C^6H^5CH^2$

Albin Haller a en effet montré que l'action de la potasse, des

hydracides, et de l'ammoniac sur ces composés peut se traduire par les schémas :

$$R-C(OR')=C\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CN\end{matrix}\right. + KOH \rightarrow R-C(OK)=C\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CN\end{matrix}\right.$$

$$— \quad + HCl \rightarrow R-C(OH)=C\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CN\end{matrix}\right.$$

$$— \quad + NH^3 \rightarrow R-C(NH^2)=C\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CN\end{matrix}\right.$$

Nous avons vu qu'avec le cyano-camphre qui possède le complexe :

$$\left\langle\begin{matrix}CH-CN\\|\\CO\end{matrix}\right.$$

on obtient un mélange de la forme en C et de la forme en O quand on traite son dérivé sodé par des halogénures d'alcoyle.

L'étude de ces pseudo-acides a été complétée par des mesures réfractométriques.

Synthèse de l'acide citrique.

Les recherches sur les pseudo-acides ont eu pour corollaire la synthèse de l'acide citrique et de l'éther acétone-dicarbonique.

On sait qu'il est possible de reproduire l'acide citrique à partir de l'éther acétone-dicarbonique, mais à l'époque où Albin Haller entreprit ce travail, cette synthèse n'était que partielle puisqu'on préparait l'acide acétone-dicarbonique au moyen de l'acide citrique.

Alcoolyse

Haller donne le nom d'alcoolyse à tout dédoublement où les alcools jouent dans une certaine mesure le même rôle que l'eau. L'alcoolyse est favorisée par les mêmes agents que l'hydrolyse notamment par les acides et ceux-ci agissent suivant les lois établies par Ostwaid.

Il a étudié le phénomène sur différentes classes de corps, en particulier sur les éthers-sels d'alcools à poids moléculaire élevé et mono-atomiques ainsi que sur les glycérides naturels, les éthers-sels des phénols, les glucosides, etc.

Les acétate et benzoate de bornéol, les formiate, acétate et benzoate de phénol, les salicylates de phénol et de β-naphtol, l'acide acétosalicylique (aspirine), etc., chauffés avec de l'alcool méthylique contenant 1 à 2 0/0 d'acide chlorhydrique se dédoublent nettement en formiate, acétate, benzoate, salicylate de méthyle et bornéol, phénol, β-naphtol, etc...

La réaction peut être représeutée ainsi :

$$R\text{-}COO\text{-}R' + CH^3OH \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}CH^3 + R'OH$$

Les glycérides traités dans les mêmes conditions se scindent en glycérine et en éther-sels des acides gras.

Appliquée au beurre de coco, aux huiles de lin et de ricin, cette réaction a permis d'établir la composition de ces corps gras, grâce à la séparation facile par distillation fractionnée des éthers-sels obtenus.

Quand aux glucosides, comme l'amygdaline et la salicine, elles fournissent du méthylglucose et, respectivement, la première : de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide cyanhydrique, la seconde de la saligénine.

Ces recherches ont eu pour corollaire l'étude complète au moyen de l'ozone, de la constitution de l'acide ricinoléique et celle des échappées de beurre de coco où l'auteur a décelé la présence des mêmes cétones que celles qui existent dans l'essence de Rue.

Chimie-physique

En chimie-physique, l'œuvre de Haller, n'a pas été moins féconde. Ses nombreuses recherches sur les pouvoirs rotatoires l'ont amené à formuler cette proposition, vérifiée sur un grand nombre de composés : l'introduction d'une double liaison, dans une chaîne cyclique active, a pour effet d'exalter le pouvoir spécifique de la molécule à laquelle appartient cette chaîne. A cet effet de la double liaison, s'ajoute celui qui est apporté par le ou les groupements greffés sur le noyau.

La série des déterminations effectuées par Albin Haller et ses collaborateurs sur les dérivés cétoniques et énoliques du camphre cyané, de l'acide camphocarbonique et de son éther, sur les corps du type benzylidènecamphre simple, hydroxylé, dialcoylaminé, sur la benzylidène-thuyone, la benzylidène-β-méthylcyclohexanone, la benzylidène-menthone, etc., corrobore de la façon la plus nette la proposition précédente. L'exaltation du pouvoir rotatoire de certains corps aliphatiques en passant à l'état de composés cycliques (éthers β-méthyladipiques transformés en méthyl-β-cyclopentanoncarboniques) a de même été mise en évidence par Haller et ses élèves. Ajoutons enfin les nombreuses études réfractométriques entreprises par l'auteur avec M. P. Th. Muller, sur les acides méthéniques et méthiniques, qui sont maintenant rangés dans la classe des pseudo-acides. Ces déterminations ont montré que l'accumulation, dans ces composés, de radicaux négatifs unis au même atome de carbone, exalte non seulement la fonction acide, mais encore la réfraction et la dispersion moléculaires.

Travaux publiés par A. HALLER.

I. — Recherches sur le groupe camphre et bornéol.

Action du chloroforme sur le camphre sodé, *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1877, p. 21.

Action du sulfure de carbone sur une solution d'un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé, *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1877, p. 75.

Sur un dérivé sodé du camphre, *C. R.*, 1878, t. **87**, p. 695; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1877, p. 29.

Sur un dérivé cyané du camphre, *C. R.*, 1878, t. **87**, p. 843, et 1881, t. **93**, p. 72; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1877, p. 73, et 1881, p. 40.

Sur un nouvel acide dérivé du camphre, *C. R.*, 1878, t. **87**, p. 929; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, p. 21.

Contribution à l'étude du camphre et d'un certain nombre de ses dérivés; *Thèse de doctorat ès-sciences physiques*, Paris, 1879: *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, p. 109.

Sur les dérivés chlorobromé, chlorocyané, bromocyané du camphre, *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1880, p. 6.

Sur un éther cyanique du bornéol, *C. R.*, 1881, t. **92**, p. 1511; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, p. 37-39.

Sur un éther carbonique du bornéol, *C. R.*, 1882, t. **94**, p. 86; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1881, p. 43.

Sur la campholuréthane, *C. R.*, 1882, t. **94**, p. 869; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, p. 70.

Sur une campholuréthane gauche dérivée d'un camphol gauche instable, *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1882, p. 29 et 72.

Sur deux campholuréthanes d'une isomérie analogue à celle des acides tartriques droit et gauche de Pasteur; *C. R.*, 1884, t. **98**, p. 578; *Bull. Soc. chim.*, 1884 (3), t. **41**, p. 321 et 327.

Nouvelles propriétés du camphre cyané, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1477; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, p. 26.

Isomérie des camphols et des camphres. Camphols de valériane, de garance, de Bornéo et de succin, *C. R.*, 1886, t. **103**, p. 64 et 151; 1887, t. **104**, p. 66; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1886, p. 33.

Sur le camphol racémique et quelques-uns de ses dérivés, *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 66.

Préparation directe de deux bornéols inactifs, donnant par oxydation du camphre droit et du camphre gauche, *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 227.

Sur de nouveaux éthers neutres et acides de camphols, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 410 et 456; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **1**, p. 403.

Camphres et bornéols de romarin. Nouvelles méthodes de séparation du camphre et du bornéol, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 1308; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **1**, p. 403.

Sur les acétates et benzoates de camphols actifs et racémiques. Sur un mode de préparation d'un bornéol droit pur identique au bornéol de Dryobalanops, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 29.

Sur de nouveaux dérivés du camphre, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 68 et 112.

Sur les différentes bornylphényluréthanes droite et racémique et sur les isobornylphényluréthanes, *C. R.*, 1890, t. **110**, p. 149.

Préparation de l'acide hydroxycamphocarbonique en partant de l'acide carbonique (en collaboration avec M. Minguin), *C. R.*, 1890, t. **110**, p. 410; *Bull. Soc. chim.*, 1892 (3), t. **7**, p. 164.

Sur les camphorates des bornéols α droit et gauche, *C. R.*, 1890, t. **110**, p. 580.

Sur les camphres cyanoalcoylé, cyanobenzoylé et cyanoorthotoluylé, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 55; *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. **49**, p. 947.

Action des alcoolates de sodium sur le camphre. Nouveau mode de préparation des alcoylcamphres, *C. R.*, 1891 t. **112**, p. 1490; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **1**, p. 403 et 1891, t. **5**, p. 931.

Combinaisons du camphre avec les aldéhydes. Sur un nouveau mode de formation des alcoylcamphres, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 22.

Sur les alcoylcyanocamphres et les éthers benzène et azocamphocarboniques, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 97.

Contribution à l'étude des camphols et des camphres, *Ann. Phys. Chim.*, 1892 (6), t. **27**, p. 392.

Contribution à l'étude de la fonction de l'acide camphorique, *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 1892, t. **3**, p. 261; *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1516; t. **115**, p. 19; 1893, t. **116**, p. 121.

Sur deux méthylcyanocamphres isomères (en collaboration avec M. Minguin), *C. R.*, 1894, t. **118**, p. 690.

Sur les produits d'oxydation du benzylidènecamphre et du benzylcamphre. Nitrosate ou nitronitrite du benzylidène camphre, *C. R.*, 1895, t. **121**, p. 35; *Bull. Soc. chim.*, 1894 (3), t **13**, p. 101.

Sur les produits de réduction de l'anhydride camphorique droit ou sur la campholide, produit de réduction de l'anhydride camphorique, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 293; *Bull. Soc. chim.*, 1895 (3), t. **15**, p. 7; 1896 (3), t. **15**, p. 984.

Synthèse partielle du camphre, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 446; *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 324 et 342; *Revue scientifique*, 2e sem. 1897, p. 481.

Sur les produits de réduction du chlorure de camphoryle et sur sa préparation, *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 985.

Sur le mononitrile camphorique, son anhydride et son anilide (en collaboration avec M. Minguin) *C. R.*, 1896, t. **123**, p. 216; *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 986.

Sur la tétraphénylcamphoramide et l'anhydride de l'éther camphorique α. *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 985.

Sur la constitution de l'acide camphorique, *Bull. Soc. chim.*, 1893 (3), t. **17**, p. 1.

Essai de préparation d'un homologue supérieur du mononitrile camphorique (en collaboration avec M. Minguin), *Bull. Soc. chim.*, 1897 (3), t. **17**, p. 581.

Sur de nouvelles combinaisons du camphre avec les aldéhydes. Pipéronylidène et pipéronyl, para et métaméthoxybenzylidène et benzylcamphre, *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 1270; *Bull. Soc. chim.*, 1897, (3), t. **17**, p. 389; 1898, t. **19**, p. 436.

Sur la synthèse de l'acide campholique au moyen de l'acide camphorique (en collaboration avec M. Blanc), *C. R.*, 1900, t. 130, p. 376.

Sur une nouvelle réaction que présentent certaines aldéhydes aromatiques vis-à-vis du bornéol sodé, *C. R.*, 1900, t. **130**, p. 688; *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 756.

Action de l'acide bromhydrique sur le benzylidènecamphre droit. Benzylcamphre monobromé. Acides benzylidènecampholique et phényloxyhomocampholique droit (en collaboration avec M. Minguin), *C. R.*, 1900, t. **130**, p. 1362; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **23**, p. 498.

Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidène camphre (en collaboration avec M. Minguin), *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 79, *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 988.

Essai en vue de la préparation d'homologues supérieurs de l'acide homocamphorique, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. **27**, p. 99.

Sur de nouveaux dérivés halogénés des benzylidènes et benzyl camphre droit (en collaboration avec M. Minguin) *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 69; *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 116 et 324.

Sur les acides cyanocamphoacétique, cyanocampho-α-propionique, cyanocampho-α-isobutyrique et leurs principaux dérivés (en collaboration avec M. Courêménos) 1905, *C. R.*, t. **140**, p. 1430.

Sur les acides camphoacétique et β-camphopropionique, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 13.

Sur les dérivés à fonctions mixtes de l'acide camphorique droit et sur la β-campholide (en collaboration avec M. Blanc), *C.*, *R.*, 1905, t. **141**, p. 697.

Benzyl- et phénylbornéols et leurs produits de déshydratation, les benzyl et phénylcamphènes (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 677; *Bull. Soc. chim.*. 1906 (3), t. **35**, p. 341.

Sur des diphényl et alcoylcamphométhane et méthylène (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 971.

Sur les produits de la réaction à haute température des isobutylate et propylate de sodium sur le camphre (en collaboration avec M. Minguin), *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1309.

Préparation des éthers acylcampholiques et sur un nouveau mode de formation de l'acide phényloxyhomocampholique (en collaboration avec M. Weimann), *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 297.

Sur un isomère du diphénylcamphométhane et les conditions de sa formation (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 717.

Préparation des trois oxy et des *p*-dimétylamido et diéthylamidobenzylidènecamphres et des *p*- et *m*-tolydènecamphres (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1490.

Sur le diméthylcamphre et l'acide diméthylcampholique (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1643.

Acides phényl, *p*-tolyl, diphényloxyhomocampholique et leur

transformation en benzylidène, *p*-tolylidène et diphénylméthylène camphres (en collaboration avec M. BAUER), *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 742.

Sur la monométhylcamphoroxime, le nitrile campholénique et l'acide méthylcampholénique (en collaboration avec Ed. BAUER), *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1503.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation de quelques homologues supérieurs des mono et diméthylcamphres ainsi que des camphols correspondants (en collaboration avec J. LOUVRIER), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 754; *Ann. Chim.*, 1918 (9), t. **9**, p. 189.

Sur les phényl-*p*-tolylméthylènecamphres (en collaboration avec Ed. BAUER), *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 266.

Action des organomagnésiens sur les arylidènecamphres (en collaboration avec Mme RAMART), *Bull. Soc. chim.*, 1916 (4), t. **19**, p. 219.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation des mono et diméthylcamphres, de la diméthylcampholamide et de l'acide diméthylcampholique (en collaboration avec Ed. BAUER), *Ann. Chim.*, 1917 (9), t. **8**, p. 117.

Sur les deux allylcamphocarbonates de méthyle droits, les trois propanolcamphocarbonolides et le camphopropanol-2 qui en dérivent (en collaboration avec Mme RAMART), *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 115.

Sur les produits de réduction de l'amide diméthyl campholique (en collaboration avec Mme RAMART), *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 682.

Nouveaux caractères distinctifs des trois propanol-2-camphocarbonolides fondant respectivement à 141°, 117°-118° et 89°-90° (en collaboration avec Mme RAMART), *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 785.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur les *p*-aminobenzylidène et *p*-aminobenzylcamphres et quelques-uns de leurs dérivés (en collaboration avec P. BOUDIN), *Ann. Chim.*, 1922 (9), t. **17**, p. 5.

Sur les éthers camphométhanoïques-1-éthanoïques-1-symétriques et mixtes et leurs produits de saponification (en collaboration avec L. PALFRAY), *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1193.

Recherche et séparation de la fénone et du camphre (en collaboration avec Mme RAMART), *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 928.

Action des acides tétrachloro et tétrabromophtaliques sur les essences de térébenthine. Nouveau procédé de préparation des camphols en partant des camphres droit et gauche, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1933.

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide phényloxyhomocampholique et sur sa constitution (en collaboration avec L. PALFRAY), *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1647.

Dicétones et cétones mixtes dérivées de l'α-mononitrile de l'acide camphorique et du cyanocampholate de méthyle (en collaboration avec F. SALMON-LEGAGNEUR), 1925, t. **180**, p. 881.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les éthers de l'α-mononitrile de l'acide camphorique (en collaboration avec F. SALMON-LEGAGNEUR), *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1621.

II. — Recherches sur quelques éthers renfermant le groupe méthylénique.

Sur une nouvelle classe de composés cyanés à réaction acide : éthers cyanomaloniques, *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1882, p. 31 et 76; 1883, p. 18; 1884, p. 14; *C. R.*, 1882, t. **95**, p. 142; *Bull. Soc. chim.*, 1883, t. **39**, p. 262; *Bull. de la Soc. Industrielle de Mulhouse*, 1884, t. **54**, p. 347.

Préparation de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés métalliques (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1882, t. **95**, p. 235 : *Bull. Soc. chim.*, 1883, t. **39**, p. 262 ; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1882, p. 74.

Préparation de l'éther benzoylcyanacétique et de la cyanacétophénone, *C. R.*, 1885, t. **101**, p. 1270; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1886, p. 5; *Comptes rendus des sessions de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, Nancy, 1886, (15e sess.) p. 105.

Sur la cyanacétophénone, *C. R.*, 1887, t. **104**, p. 1448: *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **48**, p. 23.

Sur l'éther cyanacétique, *C. R.*, 1887, t. **104**, p. 1626; *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **48**, p. 27.

Identité de l'éther cyanacétoacétique de M. W. James avec l'éther acétocyanacétique (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1887, t. **104**, p. 1627; *Bull. Soc. chim.*. 1887, t. **47**, p. 888.

Sur un nouveau mode de préparation de l'éther acétylcyanacétique (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 115.

Sur un nouveau mode de formation des éthers cyanomalonique et benzoylcyanacétique, *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 169.

Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Ethers cyanosuccinique et cyanotricarballylique (en collaboration avec M. Barthe), *Ann. Phys. Chim.*, 1889 (6), t. **18**, p. 281 : *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 1413; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **1**, p. 298.

Sur l'acétylcyanacétate de méthyle (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 210; *Bull. Soc. chim.*, 1888, t. **49**, p. 243.

Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique, *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 1083 et 1171; t. **107**, p. 104; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **2**, p. 3.

Sur l'influence qu'exercent certains radicaux dit négatifs sur les fonctions de certains groupements. Sur une nouvelle classe de composés acides. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **49**, p. 945 et p. 31; *Ann. Phys. Chim.* 1889 (6), t. **16**, p. 403.

Sur la cyanacétophénone, l'orthométhylcyanacétophénone et l'éther orthotoluylacétique. Méthode générale de synthèse d'acides β-acétoniques de la série aromatique, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 1116.

Sur une nouvelle classe de composés à réaction acide. II. Acétylcyanacétate d'éthyle et de méthyle (en collaboration avec M. Held). *Ann. Phys. Chim.*, 1889 (6), t. **17**, p. 203.

Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. Ethers dicyanacétiques, *C. R.*, 1890, t. **111**, p. 53.

Sur les éthers monochloracétiques α et γ. Essai de synthèse de l'acide citrique (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1889, t. **108**.

p. 516; 1890, t. **111**, p. 682; *Ann. Phys. Chim.*, 1891 (6), t. **23**, p. 145; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **1**, p. 403.

Sur les éthers γ-cyanacétiques et les éthers imidés chlorés correspondants (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1890, t. **111**, p. 647.

Nouvelles recherches sur les éthers acétoacétiques monochlorés, monobromés et monocyanés (en collaboration avec M. Held), *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 398 et 452; *Bull. Soc. chim.*, 1891 (3), t. **5**, p. 930.

Sur les éthers benzèneazocyanacétiques et leurs analogues (en collaboration avec M. Brancovici) *C. R.*, 1893, t. **116**, p. 714.

Sur les acides méthéniques et méthiniques. Contribution à l'étude des éthers acétylcyanacétiques de la formule générale $C^nH^{2n+1}CO\text{-}CH{<}^{CN}_{CO^2R}$ ou $C^nH^{2n+1}CH{=}COH\text{-}CH{<}^{CN}_{CO^2C^2H^5}$, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1193.

Action de la phénylhydrazine sur les éthers cyanomaloniques et benzoylcyanacétiques, *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 131.

Action de l'éther bromocyanacétique et de l'iode sur l'éther cyanacétique sodé, *Bull. Soc. chim.*, 1897 (3), t. **19**, p. 7.

Préparation des éthers β-alcoyloxy-α-cyanocrotoniques :

$$CH^3\text{-}COR{=}C{<}^{CN}_{CO^2C^2H^5}$$

isomères des éthers acétoalcoylcyanacétiques :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C{\equiv}\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\\R\end{matrix}$$

C. R., 1900, t. **130**, p. 1221.

Sur les éthers β-phényl et β-benzyl-β.α-alcoyloxy-α-cyanoacryliques (en collaboration avec M. Blanc), *C. R.*, 1900, t. **130**, p. 1591; *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3), t. **23**, p. 758.

Synthèse de l'éther α.α.-diméthyl-γ-cyanotricarballylique (en collaboration avec M. Blanc), *C. R.*, 1900, t. **131**, p. 19.

Sur les éthers alcoylcyanomaloniques et les acides alcoylcyanacétiques qui en dérivent (en collaboration avec M. Blanc), *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 381.

Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 564; 1904, t. **31**, p. 367; *C. R.*, 1904, t. **132**, p. 1459.

Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés (en collaboration avec M. March), *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 434; *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 11; *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **29**, p. 776; 1904, t. **31**, p. 440.

Action de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétone sodée (en collaboration avec M. Blanc), *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1203; *Bull. Soc. chim.*, 1903 (3), t. **27**, p. 781.

Condensation de la bromacétine du glycol avec les éthers acétoacétiques et acétodicarboniques (en collaboration avec M. March), *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 99; *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3), t. **33**, p. 618.

Condensation de l'éther β.β-diméthylglycidique avec l'éther malo-

nique sodé. Synthèse des acides térébique et pyrotérébique (en collaboration avec M. BLANC) *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 14.

Dédoublement des dérivés alcoylés de l'éther acétylcyanacétique par l'éthylate de sodium (en collaboration avec M. BLANC), *Bull. Soc. chim.*, 1916 (4), t. **19**, p. 106.

III. — RECHERCHES SUR LES PHTALÉINES ET LES DÉRIVÉS DU DIBENZOYLBENZÈNE, DES ACIDES BENZOYLBENZOÏQUES, DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (VERT PHTALIQUE) DE L'ANTHRONE ET DE L'ANTHRACÈNE.

Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène, *C. R.*, 1877, t. **84**, p. 558 et 703.

Sur de nouveaux dérivés de la phénolphtaléine et de la fluorescéine, *C. R.*, 1893, t. **116**, p. 479 et 600.

Sur de nouveaux dérivés obtenus en partant de l'acide benzoylbenzoïque (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1894, t. **119** p. 139.

Sur les acides diméthyl et diéthylamidobenzoylbenzoïques et sur la diméthylaniline phtaléine (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1894, t. **119**, p. 205; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 551 et t. **25**, p. 511; *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 716.

Sur quelques dérivés de la phénolphtaléine (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 296 et 413.

Sur de nouveaux dérivés de la fluorescéine. Rhodamines nitrées et aminées (en collaboration avec M. GUYOT) *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **17**, p. 2.

Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranoltétraméthylédiamidé symétrique et l'oxanthranol correspondant (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R*, 1897, t. **125**, p. 286.

Préparation et propriétés des tétraméthyldiamidophénylanthranol et oxanthranol (en collaboration avec M. GUYOT), *Bull. Soc. chim*, 1893 (3), t. **15**, p. 755; 1897, t. **17**, p. 342; 1901, t. **25**, p. 315.

Sur la diphénylanthrone (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1895, t. **121**, p. 102; *Bull. Soc. chim.*, 1897 (3), t. **17**, p. 873.

Sur le vert phtalique; préparation et constitution (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1897. t. **125**, p. 221 et 1153; *Bull. Soc. Industrielle de Mulhouse*, 1902, t. **72**, p. 268; *Bull. Soc. chim.*, 1896 (3), t. **15**, p. 998; *Revue des matières colorantes*, 1898, t. **2**, p. 1. Paris (Masson), in-16 (1898).

Sur un acide sulfoné de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque (en collaboration avec M. GUYOT), *Bull. Soc. chim.*, 1897 (3), t. **17**, p. 582.

Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamidoanthraquinones (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1544.

Sur les acides diméthylamidodiéthylamidoorthobenzoyl et orthobenzylbenzoïques et quelques-uns de leurs dérivés (en collaboration avec M. GUYOT), *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1248; *Bull. Soc. chim.*, 1898 (9), t. **19**, p. 596; 1899, t. **21**, p. 324.

Sur les acides éthylbenzylamidobenzoyl et éthylbenzylamidobenzylbenzoïques et l'éthylbenzylamidoanthraquinone (en collaboration avec M. GUYOT), *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 565..

Sur les acides dialcoylbenzoïques et dialcoylbenzylbenzoïques tétrachlorés (en collaboration avec M. Umbgrove), *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 90-92; *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 598.

Sur les acides dialcoylamidobenzoïques dérivés des acides benzoylés (en collaboration avec M. Guyot), *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 200.

Préparation et propriétés des dialcoylaminoanthraquinones (en collaboration avec M. Guyot), *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3) t. **25**, p. 205.

Recherches sur la tautomérie de l'acide benzoylbenzoïque (en collaboration avec M. Guyot), *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 1213; *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3) t. **25**, p. 49.

Sur de nouveaux dérivés des acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques et dialcoylamido-*m*-oxybenzoylbenzoïques. Anthraquinones dialcoylamides et oxyanthraquinones dialcoylamides correspondantes (en collaboration avec M. Umbgrove) *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 745.

Sur l'acide diméthylamido métaoxybenzoybenzoïque tétrachloré *Comptes-rendus des sessions de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 1900 (29e sess.), Paris I, Ire P, p. 158.

Sur les acides dialcoylamido-ortho-benzoylbenzoïques et leurs dérivés (en collaboration avec M. Guyot), *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 165.

Préparation et propriétés de deux tétraalcoyldiamidodiphénylanthrones (en collaboration avec M. Guyot), *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 535; *Bull. Soc. chim.*, 1903 (3), t. **29**, p. 459.

Sur les produits de condensation du benzène, du toluène et de la diméthylaniline avec la tétraméthyldiamidophényloxanthranol et sur le vert phtalique (en collaboration avec M. Guyot), *Internationale Kongress für angewandte Chemie Berlin*, 1903, Sect. IV, t. **2**, p. 547; *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 606.

Action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique (en collaboration avec M. Guyot), *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1251; *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **131**, p. 275 et 711.

Sur le γ-diphénylanthracène et le dihydrure de γ-diphénylanthracène symétrique (en collaboration avec M. Guyot), *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1251.

Synthèses dans la série anthracénique (en collaboration avec M. Guyot), *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **31**, p. 785, 956 et 979; 1905, t. **33**, p, 375; *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 9; 1905, t. **140**, p. 283, 343.

Sur les dérivés benzylidéniques de l'anthrone ou anthranol (en collaboration avec M. Padova), *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 857.

Action des bromures d'ortho et para anisylmagnésium sur l'anthraquinone et la β-méthylanthraquinone (en collaboration avec M. Comtesse), *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1290.

Contribution à l'étude des phtaléines et des dibenzoylbenzènes (en collaboration avec M. Guyot), *Ann. Chim. Phys.*, 1910 (8), t. **19**, p. 297.

IV. — Synthèses au moyen de l'amidure de sodium.

A) *Cétones cycliques.*

Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139.

Action des aldéhydes aromatiques sur le β-méthyl-cyclohexanol sodé (en collaboration avec M. March), *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 969.

Sur les β-méthyl-ε-alcoylcyclohexanones et les alcools correspondants homologues de la menthone et du menthol, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 127; *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 899.

Sur uue synthèse de la menthone et du menthol (en collaboration avec M. Martine, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 130; *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 900.

Sur les thuyones alcoylées et des combinaisons de la thuyone avec les aldéhydes aromatiques, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1626.

Sur une nouvelle méthode de synthèse de dérivés alcoylés de certains alcools cycliques saturés. Préparation d'homologues du menthol (en collaboration avec M. March), 1905, *C. R.*, t. **140**, p. 474; *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 695.

Etude des 1-méthyl-4-benzylcyclohexanol et 1-méthyl-4-dibenzylcyclohexanol (en collaboration avec M. March), *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 624; *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 355.

Sur les menthones et les menthols obtenus par la réduction de la pulégone par l'action catalytique du nickel réduit (en collaboration avec M. Martine), *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1298.

Tétraalcoylation des cyclohexanone et β-méthylcyclohexanone, et trialcoylation de la menthone, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199.

Tétraalcoylation de l'α-méthylcyclohexanone, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 179.

Alcoylation des β et γ-méthylcyclohexanones par l'intermédiaire de l'amidure de sodium; *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 737.

Alcoylation de la thuyone et de l'isothuyone par l'intermédiaire de l'amidure de sodium, 1913, *C. R.*, t. **157**, p. 965.

Alcoylation des cyclopentanones et rupture de la chaîne cyclique des dérivés tétraalcoylés en α et α' par l'amidure de sodium (en collaboration avec R. Cornubert), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Dérivés de la β-méthylcyclopentanone (en collaboration avec R. Cornubert), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1616.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur des alcoylcyclopentanones obtenues par hydrogénation de dérivés non saturés suivie ou non d'alcoylation (en collaboration avec R. Cornubert), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1739.

Sur la constitution de la diméthylcyclohexanone obtenue par méthylation de l'α-méthylcyclohexanone sodée (eu collaboration avec R. Cornubert), *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 700; *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 973.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur la préparation

des α-hydrindones-β.β-dialcoylées ou indanones-1-dialcoylées-2.2- (en collaboration avec Ed. BAUER), *Ann. Chim.* (9), 1921, t. **16**, p. 340.

Préparation des monoalcoylpulégones (en collaboration avec Mme RAMART), *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 120.

Etude de deux diméthylpentanones symétrique et dissymétrique (en collaboration avec R. CORNUBERT), *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 815.

Constitution de la diméthylcyclopentanone et de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation obtenues par la méthode à l'amidure de sodium (en collaboration avec R. CORNUBERT), *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1988; *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 81.

B) *Cétones aliphatiques et mixtes.*

Sur les produits de la réaction de l'amidure de sodium sur les cétones (en collaboration avec Ed. BAUER), *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 824.

Action de l'amidure de sodium sur les cétones aromatiques ou mixtes (en collaboration avec Ed. BAUER), *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. **3**, p. 1155.

Sur l'action dédoublante de l'amidure de sodium sur quelques cétones et aldéhydes aromatiques (en collaboration avec Ed. BAUER), *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, t. **16**, p. 145.

Sur un procédé général de préparation des mono-alcoyl, dialcoyl et trialcoylacétophénones (en collaboration avec M. BAUER, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 70.

Sur de nouvelles trialcoylacétophénones et les acides trialcoylacétiques qui en dérivent (en collaboration avec M. BAUER), *C. R.*, 1909, t. **149**, p. 5.

Sur un mode de préparation générale des acides trialcoylacétiques (en collaboration avec Ed. BAUER), *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 127; *Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles* (93e sess.), t. **1**, p. 307.

Action de l'amidure de sodium sur la pinacoline (en collaboration avec M. BAUER), *Bull. Soc. Chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 845.

Alcoylation des cétones aliphatiques par l'intermédiaire l'amidure de sodium (en collaboration avec M. BAUER), *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 582 et 661.

Sur quelques cétones du type de la benzyldiméthylacétophénone. Acides trialcoylacétiques et alcools trialcoyléthyliques auxquels ils donnent naissance (en collaboration avec M. BAUER, 1911, *C. R.*, t. **153**, p. 121.

Préparation de la diphényl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3- et de la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3 dérivées de la dibenzylacétone et de la phényl-1-pentanone-3. *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 555. avec M. BAUER), *Ann. Phys. Chim.* (8), 1913, t. **28**, p. 373.

Action de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles sur le benzoyltriméthylène (en collaboration avec E. BENOIST), *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1567.

Méthylation de l'isovalérone au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle. Tétraméthylisovalérone ou hexamé-

thyl-2.3.3.5.5.6-heptanone-4 (en collaboration avec M. Bauer), *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1295.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium (en collaboration avec M. Bauer), *Ann. Phys. Chim.*, 1913, (8). t. **28**, p. 373 ; t. **29**, p. 313.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Action des épihalohydrines sur les dialcoylacétophénones et quelques-uns de leurs dérivés (en collaboration avec Mme Ramart), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1302.

Synthèses à l'amidure de sodium, sur l'oxyde de propylènediméthylacétophénone et quelques-uns de ses dérivés (en collaboration avec Mme Ramart), *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 143.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium (3e mémoire) (en collaboration avec Ed. Bauer), *Ann. Chim. Phys.* (9), 1914, t. **1**, p. 5.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation des cétonesallylées dérivées des alcoylacétophénones et de la pinacoline (en collaboration avec Ed. Bauer), 1914, *C. R.*, t. **158**, p. 825.

Action de l'amidure de sodium sur les allyldialcoylacétophénones. Méthode générale de synthèse des trialcoylpyrrolidones (en collaboration avec Ed. Bauer), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1086 ; *C. R.*, 1915, t. **160**, p. 541.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Action de l'éther iodacétique sur des phénylalcoylcétones sodées (en collaboration avec Mme Ramart), *Bul. Soc. chim.* (4), 1916, t. **19**, p. 137.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur les δ-aminocétones et les tétrahydropyridines (en collaboration avec Mme Ramart), *Ann. Chim.* (9), 1917, t. **8**, p. 5.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Alcools phényldiméthylique, benzyl, *o.m.p*-méthobenzyl- et *p*-méthoxybenzyldiméthyliques (en collaboration avec Ed. Bauer), *Ann. Chim.* (9), 1918, t. **9**, p. 5.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur des dérivés de substitution du benzoyltriméthylène (en collaboration avec E. Benoist), *Ann. Chim.* (9), 1922, t. **17**, p. 25.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Action de l'éther chlorocarbonique sur quelques cétones sodées (en collaboration avec Ed. Bauer), *Ann. Chim.* (10), 1924, t. **1**, p. 275.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Mode de préparation des α-alcoylphénylacétates de benzyle et des acides correspondants (en collaboration avec Mme Ramart, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1583.

Mono-, di-, triallylacétophénones-allylalcoylacétophénone et allylisobutyrone (en collaboration avec Ed. Bauer et Mme Ramart), *Ann. Chim.* (10), 1924, t. **2**, p. 269.

C) *Éthers cétoniques, dicétones*, etc.

Préparation et propriétés des α-hydrindones-α-dialcoylées ou indanones 1-dialcoylées-2.2 (en collaboration avec Ed. Bauer, 1910, *C. R.*, t. **150**, p. 1472.

Action de l'éther chlorocarbonique sur des cétones sodées au moyen de l'amidure de sodium (en collaboration avec Ed. Bauer, *C. R.* t. **152**, 1911, p. 551.

Oximes et phénylalcoylisoxazolones obtenues avec les éthers éthyl- méthyl- et diméthylbenzoylacétiques (en collaboration avec Ed. Bauer), *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1446.

Sur le 2.6-dibenzoyl-2.6-diméthylheptane et l'acide $\alpha'\alpha'$-tétraméthylpimélique (en collaboration avec Ed. Bauer), *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1638.

Synthèses de dicétones β, d'éthers sels cétoniques et d'éthers énoliques au moyen des cétones sodées (en collaboration avec Ed. Bauer), *C. R.*, 1911, t. **153**. p. 145.

Formation du diméthylstyrolène en partant de l'alcool phényldiméthyléthylique (en collaboration avec Ed. Bauer), *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1581.

V. — Sujets divers de chimie organique.

Action de la potasse alcoolique sur l'urée, sur la sulfo-urée et quelques urées substituées. Réaction inverse de celle de Wœhler, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1886, t. **9**, p. 275; *C. R.*, t. **102**, p. 974; *Bull. Soc. chim.*, t. **45**, p. 704 et 862; *Bull. de la Soc. des Sciences de Nancy*, p. 24.

Sur les benzoates et métanitrobenzoates de diazoamidobenzène et de paradiazoamidotoluène (en collaboration avec A. Guyot), *C. R.*, 1893, t. **116**, p. 353.

Sur les propriétés hydrogénantes des alcooalates de sodium à haute température (en collaboration avec J. Minguin), 1895, *C. R.*, t. **120**, p. 1105.

Extraction des alcools terpéniques contenus dans les huiles essentielles, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 865.

Sur un procédé de purification au moyen du chlorure d'aluminium de carbures renfermant du thiophène, ses homologues et autres impuretés. Applications à la purification du benzène et du toluène (en collaboration avec E. Michel), *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**. p. 390 et 1065.

Sur le produit de la combinaison de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique (en collaboration avec A. Guyot), *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 530.

Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane (en collaboration avec A. Guyot), *C. R.*. 1901, t. **132**, p. 1527; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **25**, p. 562 et 750; *Revue générale des matières colorantes*, t. **5**, p. 196.

Sur une extension de la réaction Friedel et Crafts (en collaboration avec A. Guyot), *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 947.

Sur de nouveaux modes de formation de certaines imides substituées, *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1326; t. **115**, p. 19 et t. **116**, p. 121 (1896).

Action de l'isocyanate de phényle sur les acides campholique, carbonylcampholique et phtalique, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1326; *Bull. Soc. chim.* (3). 1892, t, **7**. p. 403.

Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides et éthers, *C. R.*, 1895, t. **121**, p. 189.

Ethers succinimidoacétique et camphorimidoacétique (en collaboration avec G. Arth), *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 280.

Sur l'alcoolyse des corps gras, *C. R.*, 1901, t. **143**, p. 657; *Bull. Soc. chim.* (4), 1907, t. **1**, p. 876.

Alcoolyse du beurre de coco (en collaboration avec Youssoufian), *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 803.

Alcoolyse de l'huile de ricin, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 462.

Alcoolyse de l'huile de lin, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 259.

Oxydation du ricinoleate de méthyle par l'ozone (en collaboration avec A. Brochet), *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 496.

Alcoolyse de quelques éthers sels dérivés des alcools et des phénols (en collaboration avec Béchamps), *Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles* (93ᵉ sess.), 1910, p. 306.

Etude des échappées du beurre de coco. Composition de l'essence de coco, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1013.

Sur deux alcools actifs et une troisième cétone contenues dans l'essence de coco, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 697.

Sur la diméthyallylacétophénone et ses produits d'oxydation (en collaboration avec J. Meyeringh), *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1957.

Sur quelques transpositions moléculaires (en collaboration avec Mme Ramart) *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 730.

Bromhydrines et dérivés bibromés obtenus en partant des alcoyl-allylacétophénones (en collaboration avec Mme Ramart), *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 144.

Déshydratation du méthyl-2-phényl-2-propanol-1 et du diméthyl-2.2-phényl-3-propanol-1 (en collaboration avec Mme Ramart), *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1211.

VI. — Recherches en chimie végétale.

Etude de la Potalia Amara Aublet (en collaboration avec E. Heckel) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1876, t. **24**, p. 247.

Etude sur l'essence de sarriette, *C. R.*, 1882, t. **94**, p. 132; *Bull. de la Soc. des Sciences de Nancy*, 1882, p. 13.

Sur l'ibogine principe actif d'une plante du genre Tabernæmontana originaire du Congo (en collaboration avec Ed. Heckel), *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 850.

Sur la cire du palmier Raphia Ruffia de Madagascar et sur l'alcool arachique, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 594.

VII. — Recherches de chimie physique.

A) *Etudes sur les pouvoirs rotatoires et les pouvoirs réfringents.*

Sur les iso-camphols : influence des dissolvants sur leur pouvoir rotatoire, *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 187.

Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphols et des isocamphols. Etude des bornylates de chloral, *C. R.*, 1891, t. **112**, p. 143.

Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphres cyanés droit et gauche (en collaboration avec C. Demange), *Bull. Soc. chim.*, (3), 1898, t. **19**, p. 140.

Etude des propriétés optiques de certains dérivés du camphre (en collaboration avec P.-Th. Muller), *Bull. Soc. chim.* (3), 1898, t. **19**, p. 739.

Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique des combinaisons du camphre avec quelques aldéhydes aromatiques (en collaboration avec P.-Th. Muller), *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 1370.

Sur les réfractions moléculaires. la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcoylcamphres (en collaboration avec P. Th. Muller), *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 1005.

Sur les alcoyl- et acylcyanocamphres et les éthers acylcyanocamphocarboniques. Influence de la double liaison du noyau renfermant le carbone asymétrique sur le pouvoir rotatoire de la molécule, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 788.

Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules cycliques l'introduction de doubles liaisons dans les noyaux renfermant le carbone asymétrique, *C. R*, 1903, t. **130**, p. 1222; *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 780.

Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules dérivées du camphre (en collaboration avec J. Minguin), *C. R.*, t. **136**, p. 1525; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 466.

Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules actives l'introduction de radicaux non saturés. Ethers δ-méthylcyclopentanonecarboniques-α-allylé ou propylé (en collaboration avec M. Desfontaines), *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1613.

Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules leur combinaison avec des radicaux non saturés. Ethers allyliques du bornéol, du menthol, du β-méthylcyclohexanol, du linalool [en collaboration avec F. March], *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1665.

Exaltation du pouvoir rotatoire de molécules aliphatiques en passant à l'état de composés cycliques (en collaboration avec M. Desfontaines), *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1205.

Sur les pouvoirs rotatoires des hexahydrobenzylidène et œnanthylidène camphres et de leurs dérivés saturés correspondants comparés aux mêmes pouvoirs des benzylidène et benzylcamphres (en collaboration avec F. Marcu), *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 316.

Etudes réfractométriques relatives à la constitution de quelques acides méthiniques cyanés (en collaboration avec P. Th. Muller), *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 440; *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 709.

Sur la constitution des sels de sodium de certains acides méthéniques et méthiniques. Ethers cyanacétique, acylcyanacétique, malonique et cyanomalonique; malonitrile, camphre cyané (en collaboration avec P. Th. Muller). *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 1180.

Etudes réfractométriques de quelques dérivés du méthane dans lesquels deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs (en collaboration avec P. Th. Muller) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. **14**, p, 125 et t. **15**, p. 289.

Etude de l'absorption dans l'ultraviolet d'une série de dérivés du camphre (en collaboration avec R. LUCAS), *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 45.

Sur les pouvoirs rotatoires de certains dérivés du camphre (en collaboration avec R. LUCAS), *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1803.

B) *Sujets divers de Chimie physique.*

Etude ébullioscopique de certains colorants du triphénylméthane; *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 410; *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. **17**, p. 342.

Etude physicochimique de quelques couleurs dérivées du triphénylméthane. *Association française pour l'avancement des Sciences*, 1895, p. 246.

Sur l'influence de certains sulfates anhydres sur l'éthérification, *Bull. Soc. indust. Mulhouse*, 1883, t. **53**, p. 604; *Bull. Soc. des Sciences de Nancy*, 1881; p. 21 et 39.

Sur les chaleurs de neutralisation des éthers cyanomalonique acétylacétique et benzoylcyanacétique (en collaboration avec A. GUNTZ), *C. R.* 1888, t. **106**, p. 1473.

Sur les volumes moléculaires de quelques dérivés du camphre (en collaboration avec P. TH. MULLER, *C. R.*, 1900, t. **130**, p. 221; *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. **21**, p. 758.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUIN 1926.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. BOUGEAUD, Théodore KOUSNER, Boris MOLDAWSKY, Georges GABEL, François BARRAL, ATTILIO-G. COPPOLA.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Gilbert LANGLOIS, docteur ès sciences, 31, boulevard Gambetta, à Calais, présenté par MM. E. de LAIRE et E. FOURNEAU,

M. SIGWALT, licencié ès sciences, présenté par MM. LEREAU et GAULT.

M. Pascal MATILE, ingénieur-chimiste à la Société chimique de la Grande Paroisse, 16, rue Bonnevin-Carré, à Montereau (S.-et-M.), présenté par MM. P. BOREL et M. BOUVIER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le magnésium en Chimie Organique, de Ch. Courtot, préface de V. Grignard.

Protéines, de Sœrensen.

M. le Président présente un *Atlas de spectres d'arc*, publié par M. Jacques BARDET (*Editeurs :* G. Doin et Cie). Cet ouvrage, d'une d'une importance considérable, dû au spécialiste le plus compétent dans la matière, est destiné à rendre les plus grands services.

La Commission de la Fondation VAN 'T HOFF nous prie de communiquer ce qui suit :

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A.-F. HOLLEMAN, président; F.-M. JAEGER; A. SMITS; J.-P. WIBAUT, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée, seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres

de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui de la " Fondation VAN 'T HOFF ".

Les sommes disponibles en 1927 sont d'environ 1.200 florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen; bestemd voor de Commissie van het " VAN'T HOFF-fonds ", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam ; elles devront être reçues avant le 1er novembre 1926. La Commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

M. BOIRY ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 394, déposé le 13 décembre 1924, ce pli est ouvert en séance. Il contenait la note suivante :

Sur la vulcanisation du caoutchouc.

J'espère prochainement publier une étude détaillée sur la vulcanisation du caoutchouc.

Dans cette brève note, je veux simplement insister sur un fait (sur lequel j'aurai l'occasion de revenir), constaté par différents auteurs qui se sont occupés de la vulcanisation des solutions de caoutchouc et qui peut apporter quelque contribution à la connaissance de la vulcanisation.

Les solutions de caoutchouc vulcanisé abandonnent par évaporation du solvant ou par précipitation par un liquide convenable (acétone, alcool), un résidu de caoutchouc vulcanisé. Celui-ci, lorsque la vulcanisation a été suffisante, est insoluble dans les solvants habituels du caoutchouc.

Ce fait a tout d'abord été signalé par Bernstein et Hellbronner (1). Par vulcanisation par les rayons ultra-violets, ils obtenaient une solution ou un gel de caoutchouc vulcanisé laissant, après évaporation du solvant, une pellicule impossible à redissoudre dans les solvants du caoutchouc.

Stevens (2), par vulcanisation à chaud, a obtenu des solutions de caoutchouc vulcanisé dont le résidu d'évaporation était insoluble.

J'ai plus récemment (3) confirmé les résultats publiés par Stevens.

En outre, j'ai signalé que des gels obtenus par vulcanisation de solutions de caoutchouc renfermaient pour 100 parties de résidu fixe plus de 1.300 volumes de solvant, tandis que les gels obtenus par gonflement des résidus d'extraction acétonique des gels précédents ne contenaient plus que 150 à 200 volumes pour 100 parties de substance sèche (4).

(1) *Koll. Zeit.*, 1913, t. **12**, p. 193.
(2) STEVENS, *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1921, t. **40**, p. 186.
(3) *Thèse Clermont*, 1924, p. 40.
(4) *Ibid.*, p. 71

Par éloignement du solvant d'un sol ou d'un gel de caoutchouc vulcanisé, il y a donc agrégation des particules de ce caoutchouc.

Ce fait est à rapprocher des observations faites sur certains liquides qui, en solution étendue, existent à l'état de molécules simples et, en solution concentrée ou à l'état pur, sont polymérisés.

Cette agrégation ou polymérisation avait déjà été signalée par Bernstein et Hellbronner (1).

D'après ces auteurs, cette polymérisation a lieu sous l'influence du soufre et serait une action catalytique. La combinaison du soufre avec le caoutchouc ne serait qu'une action secondaire.

Si le soufre paraît bien jouer le rôle d'agent polymérisant, il ne semble pas que la polymérisation s'effectue comme le supposent Bernstein et Hellbronner.

Cette polymérisation paraît avoir lieu en deux temps :

1° Réaction chimique du soufre, probablement sous la forme atomique, avec le caoutchouc plus ou moins polymérisé par la chaleur.

Suivant les conditions de la réaction, il y a fixation du soufre sur un nombre plus ou moins grand de liaisons éthyléniques, de la molécule de caoutchouc.

2° Polymérisation du dérivé sulfuré ainsi obtenu. La polymérisation est d'autant plus intense que plus élevée est la teneur en soufre de ce dérivé.

Dans la vulcanisation à l'état sec, ces deux phénomènes ont lieu simultanément.

En solution la vulcanisation s'effectue bien en deux phases : combinaison du soufre au caoutchouc dans la solution et peut-être début de la polymérisation ; polymérisation par éloignement du solvant.

L'introduction du soufre dans les molécules de caoutchouc a donc pour effet de favoriser la tendance de ces molécules à la polymérisation.

Nous ne savons naturellement rien sur la façon dont s'effectue cette polymérisation.

Différents auteurs ont supposé qu'une partie du soufre servait de lien entre les molécules de caoutchouc. Il nous paraît plus probable que les molécules de dérivés sulfurés forment des complexes, peut être grâce aux valences secondaires du soufre.

Les récentes acquisitions des combinaisons organomagnésiennes.

Dans une conférence extrêmement intéressante et substantielle, M. Grignard, parmi la masse de faits nouveaux relatifs aux magnésiens, développe surtout quelques points fondamentaux, ayant trait, par exemple, à la constitution de ces corps et aux mécanismes de leurs réactions.

Cette conférence sera publiée prochainement au *Bulletin*.

(1) *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1343.

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUILLET 1926.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

1° *Assemblée générale.*

M. A. DETŒUF est nommé trésorier pour 3 ans.

Sur la proposition du Conseil :

M. Ch. MOUREU est nommé, à l'unanimité, *président d'honneur* de la Société chimique de France.

M. A. BÉHAL est nommé *membre d'honneur.*

Sont également nommés *membres d'honneur :*

MM. J. CARRACIDO, recteur honoraire de l'Université de Madrid; S. MINOVICI, professeur à l'Université de Bucarest; KONOVALOW, professeur à l'Université de Leningrad; A. FAVORSKY, professeur à l'Université de Leningrad.

2° *Séance ordinaire.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Gilbert LANGLOIS, SIGWALT, Pascal MATILE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. Terutaro OGATA, Sin-iti KAWAI, Eichii FUNAKUBO, Shiro AKABORI, Tetsuo NOZOÉ, élèves au Laboratoire de recherches du professeur Riko Majima, Université Tohoku, Sendai, Japon,

présentés par MM. H. NOMURA et V. GRIGNARD.

M. le R. P. Gabriel Pérez, professeur de Physique et de Chimie du Colegio Cántabro à Santander (Espagne), présenté par MM. E. VITORIA et Ch. MARIE.

MM. Edouard SUAU, licencié ès sciences et Jean REISMAN, licencié ès sciences,

présentés par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

M. R. SPATZ, ingénieur-chimiste I. C. P., 12, rue Bordin, à Sartrouville (S.-et-O.), présenté par MM. R. MARQUIS et Ch. MARIE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Air liquide, oxygène, azote, gaz rares, de Georges Claude (*éditeur :* Dunod).

Sviluppo storico dell' atomistica, de Michel Gina.

Un pli cacheté (n° 489) a été déposé par M. René ESCOURROU, à la date du 7 Juillet 1926.

Sur un isomère présumé du méthylène amino-acétonitrile.
Méthylène-bis-imino-diacétonitrile.

M. Delépine expose que Klages, puis Johnson et Rinehart avaient cru obtenir, lors de la préparation du méthylène-amino-acétonitrile de Jay et Curtius, fusible à 129°, un isomère fus. à 86°, de même poids moléculaire $(C^3H^4N^2)^3$. Il y avait là un cas relativement embarrassant, la formule qui convient au méthylène-amino-acétonitrile, soit :

$$CN\text{-}CH^2\text{-}N\begin{cases} CH^2\text{—}N\text{-}CH^2\text{-}CN \\ \qquad\qquad\quad \rangle CH^2 \\ CH^2\text{—}N\text{-}CH^2\text{-}CN \end{cases}$$

ne laissant pas concevoir aisément une isomérie.

En réalité, le produit fus. à 86° possède non la formule $C^9H^{12}N^6$, mais $C^9H^{10}N^8$ très voisine. Sa constitution, étayée sur des données analytiques et synthétiques, est celle du méthylène-bis-imino-diacétonitrile, soit :

$$\begin{matrix} NC\text{-}CH^2 \\ NC\text{-}CH^2 \end{matrix}\rangle N\text{-}CH^2\text{-}N\langle\begin{matrix} CH^2\text{-}CN \\ CH^2\text{-}CN \end{matrix}$$

Sur la synthèse des amines dérivées d'alcools tertiaires.

Au cours des recherches sur les amines du groupe de la benzhydrylamine, dont il a déjà entretenu la Société, M. Sommelet a été conduit à préparer l'amine tertiaire diméthylée, qui dérive du méthyldiphénylcarbinol, le diméthylamino-1-diphényl-1.1-éthane de formule $(C^6H^5)^2CH^3.C.N(CH^3)^2$.

L'action directe de la diméthylamine sur le diphényl-1.1-chloro-1-éthane semblait devoir conduire directement au résultat cherché; mais les premières tentatives faites dans cette voie ayant été peu encourageantes par leurs résultats, il a semblé plus avantageux d'appliquer à la méthylimine de la benzophénone une réaction dont le principe est dû à M. Busch (*D. ch. G.*, t. **37**, p. 2691 ; 1904). En adoptant le processus admis par cet auteur pour le cas des alcoylimines des aldéhydes, CH^3MgI devait réagir sur la méthylimine ci-dessus de la manière dont le schéma suivant rend compte :

$$(C^6H^5)^2C{=}N\text{-}CH^3 \xrightarrow{+\,CH^3MgI} (C^6H^5)^2CH^3.C\text{-}N(MgI)CH^3$$

Le produit d'addition ainsi formé devait, sous l'intervention de l'eau, donner naissance au méthylamino-1-diphényl-1.1-éthane $(C^6H^5)^2CH^3.C.NH.CH^3$ qui, par méthylation à l'azote, engendrerait l'amine tertiaire cherchée.

En fait, la condensation de l'imine $(C^6H^5)^2C{=}N\text{-}CH^3$ avec CH^3MgI fournit, non pas l'amine secondaire attendue, mais directement l'amine tertiaire diméthylée. L'imine ne semble pas entrer en réaction par elle-même, mais seulement pour la part que CH^3I en excès dans la solution du magnésium peut transformer en l'iodométhylate $(C^6H^5)^2C{=}N(CH^3)^2I$.

La méthylimine $(C^6H^5)^2C{=}N.CH^3$, se combinant en effet à CH^3I, fournit avec un rendement à peu près théorique l'iodométhylate en question ; si on met ce dernier en contact avec une solution éthérée de CH^3MgI, la réaction suivante se produit :

$$(C^6H^5)^2C{=}N(CH^3)^2 \xrightarrow{+\,CH^3MgI} (C^6H^5)^2C(CH^3){-}N(CH^3)^2I(MgI)$$

$$\xrightarrow{-\,MgI^2} (C^6H^5)^2C(CH^3){-}N(CH^3)^2$$

Le diméthylamino-1-diphényl-1.1-éthane prend alors naissance presque quantitativement. Cette amine cristallise en grands prismes f. 44-44°,5; elle distille à 167-168° sous 19 mm. Elle donne des sels stables, mais ne se combine pas à CH^3I sans destruction de la molécule.

L'anhydride acétique chaud la transforme en un mélange de diphényléthylène dissymétrique et acétyldiméthylamine :

$$(C^6H^5)^2C(CH^3){-}N(CH^3)^2 + (CH^3{-}CO)^2O$$
$$= (C^6H^5)^2C{=}CH^2 + CH^3{-}CO{-}N(CH^3)^2 + CH^3{-}CO^2H$$

D'autres sels quaternaires dérivés des imines de la benzophénone se comportent vis-à-vis des magnésiens comme le fait l'iodométhylate $(C^6H^5)^2C{=}N(CH^3)^2I$; il y a donc dans la réaction signalée, le principe d'une méthode de préparation des amines rentrant dans le schéma général :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ R^1\end{matrix}\!\!>C{-}N\!<\!\!\begin{matrix}R_2 \\ R_3\end{matrix}$$

Autoxydation et action antioxygène : les composés azotés.

MM. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche ont repris l'étude des propriétés catalytiques conférées par l'azote aux molécules qui le contiennent.

Ces recherches présentaient un intérêt particulier du point de vue de la théorie exposée antérieurement par MM. Moureu et Dufraisse. On sait, en effet, que, d'après cette théorie, le pouvoir catalytique pour l'autoxydation ne peut appartenir qu'à une matière oxydable. Or, l'azote, si l'on en juge par la chaleur de combinaison, non seulement n'a pas d'affinité pour l'oxygène, mais éprouve une véritable répulsion pour cet élément, puisque la chaleur de combinaison est négative. A s'en tenir à cette simple constatation, l'on devrait penser, en conséquence de la théorie, que l'azote ne doit apporter aucune oxydabilité aux molécules et par conséquent aucun pouvoir catalytique.

Un tel raisonnement serait erroné. L'azote libre, à la température ordinaire, c'est-à-dire la molécule N^2, n'a pas, à la vérité, d'affinité pour l'oxygène. Mais si les valences de l'atome d'azote, au lieu d'être

toutes saturées par celles d'un autre atome d'azote comme dans la molécule N^2, le sont par celles d'autres éléments, il n'est plus possible de dire, à priori, que cet atome d'azote n'a pas d'affinité pour l'oxygène. Nous ferons d'ailleurs remarquer que l'atome d'azote N, *si l'on réussissait à l'isoler*, aurait, ainsi que le montre le calcul, une affinité notable pour l'oxygène. Il est donc permis de supposer que l'atome d'azote est capable d'apporter aux molécules une certaine sensibilité à l'égard de l'oxygène, et, par suite, un pouvoir catalytique.

En fait, de nombreux corps azotés ont une oxydabiiité dont ils sont sûrement redevables à la présence de l'azote : les auteurs ont montré que ces mêmes corps jouissaient de propriétés catalytiques.

Un grand nombre de substances azotées (près de deux cents) ont été passées en revue. Leur action catalytique a été essayée sur une dizaine de corps autoxydables variés, ce qui représente un nombre considérable d'expériences et donne une base solide aux conclusions.

La forme aminée paraît être la plus active de toutes celles que peut prendre l'azote, et son action est très généralement antioxygène. Les amines secondaires sont plus actives que les tertiaires ou les primaires, les nucléaires plus que les aliphatiques.

La lonction phénol « s'accorde » avec la fonction amine nucléaire et exalte considérablement l'activité de cette dernière : on arrive ainsi à des pouvoirs antioxygènes extrêmement élevés (seuil d'activité 1/1.000.000 par exemple, pour le paraaminophéuol vis-à-vis de l'acroléine).

La fonction acide exerce une action nocive sur la propriété catalytique, cet antagonisme pouvant aller jusqu'à l'annulation complète de toute action : les acides α-aminés sont sensiblement inertes vis-à-vis de l'acroléine. Le même effet est obtenu par transformation en fonction amide.

Les hydrazines et les hydroxylamines sont actives et antioxygènes elles aussi.

Le groupement azoïque est peu actif, ce qu'il était relativement facile de prévoir d'après les considérations ci-dessus.

Quelques effets prooxygènes ont été observés, quoique assez rarement, sauf avec le nitrite d'amyle, qui est généralement prooxygène.

En terminant, les auteurs soulignent les conséquences des faits nouveaux qu'ils apportent, aussi bien du côté de la théorie que du côté des applications, car les groupements azotés sont très abondamment répandus.

Entre autres conséquences, on ne doit pas considérer les matières colorantes comme des substances inertes : ce sont des catalyseurs. Elles peuvent par leurs groupements azotés fonctionner comme antioxygènes ou comme prooxygènes, et, par suite, exercer sur les tissus, par exemple, des actions protectrices ou destructrices, suivant le cas.

Enfin, ces expériences établissent que les groupements aminés contenus dans la matière vivante ne doivent avoir que peu d'influence sur les échanges respiratoires, et ceci pour deux raisons :

ils y sont au voisinage de carboxyles et, de plus, ils se trouvent engagés en combinaison sous forme d'amide, fonction sensiblement inerte.

A la suite de cette communication, une discussion s'engage, à laquelle prennent part MM. Tiffeneau, Dufraisse, Ch. Moureu, G. Bertrand, Urbain, Marquis.

Action de l'iode en milieu alcalin sur l'acide phénylisocrotonique : quelques anhydrides mixtes nouveaux dérivés de l'acide benzoylacrylique.

M. E. Cattelain, utilisant la méthode de Bougault, a fait réagir l'iode au 1/5me sur une solution de phénylisocrotonate de sodium rendue fortement alcaline par addition de carbonate de sodium, en présence d'un grand excès du sel de sodium d'un acide organique peu sol. dans l'eau ; il a obtenu ainsi de nouveaux anhydrides mixtes dérivés de l'acide benzoylacrylique[1] : *hydrocinnamique* (P.F. 103), *anisique* (P.F. 132), *orthotoluique* (P.F. 141), *métatoluique* (P.F. 107), *paratoluique* (P.F. 127-128), *pipéronylique* (P.F. 135-136), *hexahydrobenzoïque* (P.F. 103-104), *orthobenzoylbenzoïque* (P.F. 114-115), *parachlorobenzoïque* (P.F. 122), *métabromobenzoïque* (P.F. 116-117). La structure variée des acides mis en œuvre montre bien qu'il s'agit d'une méthode très générale d'obtention d'anhydrides mixtes.

M. Piaux remet un mémoire sur *L'oxydation spontanée en liqueur alcaline, des acides 1 et 7-méthyluriques et de l'acide 1.3-diméthylurique.*

Ce travail, qui complète les recherches déjà effectuées par le même auteur sur l'acide urique (voir *Bulletin*, 4e série, t. **37**, p. 311 [illegible]), montre que les dérivés de l'acide urique dans lesquels 1 ou 2 a[illegible]mes d'hydrogène sont remplacés par des groupements méthyle, sont comme lui spoutanément oxydables en présence de de potasse. Les produits de cette oxydation dérivent du même mécanisme d'oxydation qui a été exposé pour l'acide urique. Des courbes jointes au mémoire montrent les diverses caractéristiques de cette réaction, en présence ou non de lactate de manganèse utilisé comme catalyseur.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 28 JUIN 1926.

M. Pariselle expose ses *recherches sur l'étude polarimétrique de la formation de quelques dérivés de l'acide tartrique.* — Par les exemples suivants, il montre l'intérêt que présente l'emploi du polarimètre dans la recherche de la composition des sels d'un acide actif.

1° L'étude polarimétrique de la neutralisation de l'acide tartrique

par une base forte donne, comme courbe représentative du pouvoir rotatoire moléculaire en fonction de la teneur en alcali, une droite qui part du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique pour arriver à celui du tartrate neutre. On peut en conclure qu'on n'obtient, en solution, que des molécules d'acide et des ions tartriques; les molécules des tartrates acides ou les ions tartriques acides n'existent pas et cette conclusion justifie l'égalité des deux chaleurs de neutralisation de l'acide tartrique.

2° La neutralisation de l'acide tartrique par les bases pyridiques conduit à des résultats analogues. En solution, on n'obtient que les produits de la dissociation électrolytique des tartrates neutres ; par contre, à l'état cristallisé, l'auteur n'a pu isoler que les tartrates acides. Les tartrates de pyridine et de quinoléine fondent respectivement à 148-152° et 123-126°.

3° La méthode précédente permet également de suivre la formation des émétiques et d'en prévoir la formule lorsqu'on neutralise l'acide tartrique par une base en présence d'un sel.

Si l'on neutralise l'acide tartrique par l'ammoniaque en présence de sulfate d'alumine, on remarque que la courbe des pouvoirs rotatoires et celle des dispersions tendent asymptotiquement vers un maximum lorsque la proportion d'ammoniaque augmente. Ce maximum croît avec la proportion de sulfate d'alumine et atteint sa plus grande valeur lorsqu'on a 1 atome d'aluminium pour une molécule d'acide ; il faut en conclure que le composé obtenu est un dérivé de l'acide métaaluminique et a pour formule :

$$CO^2(NH^4)\text{-}CHAlO^2\text{-}CHOH\text{-}CO^2NH^4$$

Dans le cas de la soude, les courbes ont une allure tout à fait différente : le pouvoir rotatoire atteint une valeur maximum pour une teneur en soude correspondant à l'émétique de formule analogue au précédent, puis il décroît rapidement pour tendre vers le pouvoir rotatoire moléculaire du tartrate neutre du sodium, l'émétique étant décomposé à l'état de métaaluminate. Cette hypothèse rend parfaitement compte des positions des différents maxima relatifs à des proportions variables de sels d'aluminium.

4° L'auteur étudie en ce moment le cas des dérivés du plomb, beaucoup plus complexe, le pouvoir rotatoire variant avec le temps et les mélanges se transformant en masses gélatineuses.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 18 JUIN 1926.

Présidence de M. SISLEY, président.

Combinaison mercurielle du dérivé diazoaminé de l'arsanilate de soude : perfectionnement pour sa préparation à l'état cristallisé.

MM. A. MOREL et M. CHAMBON font la communication suivante :

L'un d'eux (Morel) a, en collaboration avec A. Duteil, décrit à la séance du 18 février 1921 la préparation, en un seul temps, par la

méthode générale de L. Meunier, du dérivé diazoaminé de l'arsanilate de soude et celle de la combinaison mercurique de ce corps, dans laquelle existe le groupement

Ar-N=N-N-Hg-N-N=N-Ar
          | |
         Ar   Ar

, et obtenue seulement par eux à l'état amorphe.

Quelques jours plus tard, MM. A. Morel et A. Duteil avaient réussi à faire cristalliser cette combinaison par évaporation lente de sa solution aqueuse et ils avaient communiqué l'ensemble de ces résultats à la Société de Pharmacie de Lyon (v. *C. R.* de la séance du 12 avril 1921, *in Bull. pharmaceutique de l'Est*).

MM. A. Morel et M. Chambon, reprenant l'étude des conditions de cristallisation de la combinaison mercurique, sont arrivés à l'obtenir plus facilement sous la forme de petits cristaux orangés sensiblement exempts d'eau et titrant 17,0 0/0 de mercure et 4,86 0/0 d'azote diazoïque labile, en précipitant à trois reprises par l'alcool le produit redissous dans l'eau, préparé suivant la technique de A. Morel et A. Duteil : addition à 1 mol. d'arsanilate de soude, dissous dans l'eau, de 1/2 mol. de nitrite de soude et de 1/2 mol. de HCl, puis de 1/2 mol. de $HgCl^2$ en solution saturée et d'ammoniaque diluée au 1/10, jusqu'à commencement de précipité permanent, et enfin précipitation par 3 volumes d'acétone.

M. Seyewetz a étudié avec MM. Lumière, le chimisme du mordançage des images argentiques par le sulfocyanure cuivrique.

Ce procédé de mordançage, que les auteurs ont appliqué antérieurement à la fixation de trois colorants basiques fondamentaux bleu, jaune et rouge, leur a permis, d'une part de teindre les images, sur verre ou sur papier, en couleurs les plus variées, d'autre part de constituer un mélange ayant une teinte neutre permettant de renforcer les phototypes en donnant des résultats supérieurs à ceux qu'on obtient avec les autres modes de renforcement.

Les auteurs ont reconnu que dans le mélauge de sulfate de cuivre, de sulfocyanure alcalin, de citrate de potasse et d'acide acétique constituant le mordant, c'est le sulfocyanure cuivrique qui est l'agent actif du mordançage. L'addition du citrate de potasse et de l'acide acétique augmente notablement la solubilité du sel cuivrique et la stabilité de ses solutions.

Le précipité blanc qui se forme peu à peu dans la solution est du sulfocyanure cuivreux provenant de l'action réductrice de l'hydrogène de l'eau sur l'acide cyanhydrique, l'oxygène de cette eau transformant en acide sulfurique le soufre de l'acide sulfocyanhydrique en libérant l'acide cyanhydrique.

L'image mordancée est vraisemblablement constituée par un complexe de sulfocyanure cuivreux et de sulfocyanure d'argent dont la composition assez variable paraît comporter cependant en général une molécule de sel cuivreux pour deux molécules de composé argentique.

Un mémoire plus détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

M. Dœuvre fait part des résultats qu'il a obtenus dans la recherche qualitative des alcools méthylique et éthylique, en oxy-

dant ces derniers, par H^2O^2 et un sel ferreux comme catalyseur, en formol et éthanal et en caractérisant ces aldéhydes.

Le formol est décelé par la coloration violacée qu'il donne en présence d'HCl avec le réactif de Grosse Bohle, constitué par de la fuchsine décolorée par $SO^3Na^2 + HCl$ (*Zeit. f. Unters. Nahr. u. Genusm.*, *t.* **14**, p. 89; 1907; t. **27**, p. 248; 1914).

L'éthanal est caractérisé par la coloration bleue qu'il donne avec la pipéridine et le nitroprussiate de soude (Rimini, *Centr. Bl.*, *t.* **2**, p. 277, 1898).

La recherche de CH^3OH s'effectue suivant le mode opératoire ci-après : une goutte du liquide à essayer est additionnée de 5 cc. d'eau, puis 4 gouttes d'H^2O^2 à 12 volumes et 1/2 cc. d'une solution de sel ferreux (sulfate de fer ammoniacal, 4 gr.; SO^4H^2 concentré, 1 cc.; eau, 100 cc.). La solution est abandonnée 10 minutes à la température ambiante, l'excès d'H^2O^2 est détruit par 1 goutte d'une solution de SO^3NaH commercial. On ajoute 3/4 cc. d'HCl à 50 0/0 et 1/2 cc. du réactif de Grosse Bohle. Après un temps variable, quelques minutes en général, il se forme une coloration violacée. 1 mgr. de CH^3OH peut être décelé.

L'éthanal et l'acétone ne donnent pas avec le réactif de Grosse Bohle, en présence d'HCl, de coloration violacée sensible, toutefois des solutions concentrées à 10 0/0 par exemple, de C^2H^5OH ou d'acétone traitées comme ci-dessus donnent une légère coloration. Pour rechercher CH^3OH existant à faible teneur (1 0/0), dans l'alcool électrique ou l'acétone, il est bon d'employer un témoin constitué par l'un de ces derniers corps à l'état pur et de tripler les quantités de liquide à essayer et de H^2O^2.

Dans la recherche de C^2H^5OH, après avoir fait agir l'agent d'oxydation pendant 10 minutes, on ajoute quelques gouttes de pipéridine qui précipite les sels ferreux et ferriques, on filtre, l'addition dans le filtrat de 3 gouttes d'une solution aqueuse de nitroprussiate de soude à 3 0/0 donne une coloration bleue persistant pendant plusieurs minutes.

Dans des solutions de C^2H^5OH à 2 0/00, on peut aisément déceler 1 mgr. d'alcool en ne diluant pas et en diminuant les quantités de H^2O^2 et de sels ferreux.

Le formol, le propanal, l'aldéhyle lévulique, l'acétone ne donnent pas cette coloration bleue.

Si l'alcool éthylique existe à faible teneur en présence d'un autre corps oxydable comme CH^3OH, il faut employer une quantité de H^2O^2 appropriée pour oxyder les deux corps, ou enrichir par des distillations fractionnées la teneur en C^2H^5OH du liquide à essayer.

Cette coloration bleue est donnée par l'acroléine (Lewin), les aldéhydes crotonique et tiglique ; elle semble due aux aldéhydes α.β non saturés, toutefois le citral ne la donne pas.

Il est vraisemblable d'admettre que dans le cas de l'éthanal, il se produit par la pipéridine une condensation en aldéhyde crotonique qui donne alors la coloration bleue.

D'autres amines secondaires aliphatiques, la dipropylamine, la diisobutylamine, l'isoamylallylamine donnent les mêmes résultats que la pipéridine.

Le remplacement du sel ferreux par un sel cobalteux ou mercurique n'a donné que des résultats négatifs.

M. Locquin, au nom de M. Heilmann et au sien, fait part des résultats de la continuation de leurs recherches sur les semicarbazones des cétones $\alpha.\beta$ non saturées (voir séance du 16 août 1926).

Ils ont obtenu la semicarbazone fondant à 163° (considérée par Kisjhner comme correspondant à la semicarbazone de l'isobutylidèneacétone) en traitant par la semicarbazide la cétone régénérée par hydrolyse des portions bouillant de 120 à 150° (vers 135°) sous 14 mm. qu'on recueille après la pyrazoline formée dans l'action de l'hydrazine sur l'isobutylidène acétone. Dans ces portions supérieures la cétone en question se trouve à l'état de *cétazine* non saturée en $C^{14}H^{24}N^2$.

Ce fait qu'on se trouve en présence d'une cétazine, et non d'une pyrazoline laissant présumer que cette cétone a sa liaison éthylénique en $\beta.\gamma$ et non en $\alpha.\beta$, MM. Locquin et Heilmann ont tenté de la reproduire synthétiquement en déshydratant le produit qu'on obtient en faisant tomber une solution éthérée de CH^3MgI *dans* une solution vigoureusement agitée d'acétonylacétone :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + CH^3MgI \rightarrow$$
$$(CH^3)^2{=}C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \rightarrow (CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Malheureusement, le rendement en l'alcool tertiaire cétonique désiré est extrêmement faible car les deux CO réagissent pour leur compte en donnant surtout le glycol correspondant.

Néanmoins il a été possible de caractériser la présence d'nne cétone $(CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ par sa semicarbazone et celle-ci fond effectivement à 163°.

Tout semble donc indiquer qu'on se trouve en présence d'un isomère *de position* de l'isobutylidène acétone et non pas en présence d'un stéréoisomère.

Ces expériences sont répétées sur de plus grandes quantités de matière et avec quelques modifications.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1926.

MM. Godchot et Bedos font connaître les résultats qu'ils ont obtenus par action de CH^3MgI sur l'oxyde de cyclopentène.

L'oxyde de cyclopentène, C^5H^8O, obtenu en 1913 par l'un d'eux en collaboration avec M. Taboury par action de la potasse sur l'iodhydrine du cyclopentène, a été préparé par eux plus économiquement en mettant en œuvre la chlorhydrine issue de l'action de la monochlorourée sur le cyclopentène, carbure qu'ils ont pu obtenir avec un excellent rendement par déshydratation du cyclopentanol à l' ide de l'a hydride phtali e n llant. On nt u c clope te l

ils l'ont préparé en réduisant la cyclopentanone en solution éthérée par le sodium en présence d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. En définitive, la matière première nécessaire pour ces recherches se trouve être la cyclopentanone. Les auteurs ont trouvé qu'il était extrêmement commode de préparer cette cétone en grande quantité en chauffant de l'adipate de zinc dans une cornue en fer car le rendement ainsi obtenu s'élève à plus de 50 0/0 tandis qu'en partant de l'adipate de chaux, il n'atteint guère que 10 0/0.

Si on fait réagir l'oxyde de cyclopentène (1 molécule) sur un excès d'iodure de méthylmagnésium (2 molécules), si on chasse ensuite l'éther par chauffage au bain-marie et si on reprend par l'eau acidulée, on obtient, avec un bon rendement, un ortho-méthylcyclopentanol qui se trouve être l'isomère cis :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH \diagdown \\ | \qquad\quad | \quad\; O \\ H^2C \text{———} CH \diagup \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH \diagdown \qquad \diagup MgI \\ | \qquad\quad | \quad\; O \\ H^2C \text{———} CH \diagup \qquad \diagdown CH^3 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH\text{-}OMgI \\ | \qquad\quad | \\ H^2C \text{———} CH\text{-}CH^3 \end{array} + H^2O \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CHOH \\ | \qquad\quad | \\ H^2C \text{———} CH\text{-}CH^2 \end{array} + Mg \begin{array}{l} \diagup I \\ \diagdown CH \end{array}$$

Cet alcool cis bout vers 148-149° (D = 0,9389 ; n = 1,4504 ; R. M. trouvée = 28,65 ; R. M, calculée = 29,14 ; phényluréthane P. F. 94° ; allophanate P. F. 174°). Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il se transforme en orthométhylcyclopentanone (semicarbazone P. F. 184°). Son isomère trans déjà obtenu par l'un d'eux en hydrogénant par le nickel l'α-méthylcyclopentanone, mais souillé d'un peu d'isomère cis, a été préparé par eux à nouveau à l'état pur en hydrogénant la même cétone par le sodium en présence d'une solution de bicarbonate de sodium. Il bout vers 150-151° (D = 0,9258 ; n = 1,4499; R. M. trouvée = 29,02; R. M. calculée = 29,14 ; phényluréthane P. F. 89°; allophanate P. F. 174°). On peut remarquer la concordance des points de fusion des deux allophanates des deux alcools cis et trans ; ce n'est qu'une simple coïncidence car les alcools régénérés des allophanates donnent respectivement les deux phényluréthanes P. F. 94 et 89°, ce qui en montre bien la différence.

Sur les α.β-chloro-α.β-bromo-éthanes :

$$H\text{-}C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \text{———} \\ \diagdown Br \end{array} C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \text{———} H \\ \diagdown Br \end{array}$$

Mlle Germaine Cauquil expose ce qui suit :

Le dichloro-éthylène CHCl=CHCl est susceptible d'exister sous les deux formes cis et trans, c'est ce qu'a démontré M. Chavanne en séparant les deux isomères. (1)

(1) Chavanne, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 776.

Ces deux isomères sont capables de fixer dans les mêmes conditions 2 atomes de brome sous l'influence de la lumière solaire. Les 2 bromures ainsi obtenus par M. Chavanne sont identiques ; identiques aussi avec celui préparé par Mailhe (1921).

Or cette identité est inattendue ; la stéréochimie indique que l'un doit être inactif indédoublable, l'autre racémique dédoublable en droit et gauche.

Nous avons repris ce travail en nous demandant si l'isomérisation qui se produit fort probablement au moment de la fixation du brome n'est pas facilitée par l'élévation de température due à la grande chaleur de réaction.

Après avoir bien séparé les isomères cis et trans du dichloroéthylène, on a procédé à leur bromuration en ajoutant le brome goutte à goutte très lentement dans les dichloro refroidis 0°, un thermomètre plongé dans le liquide nous permettant de voir que la température ne s'est jamais élevée au-dessus de 4 ou 5°.

D'autre part on fait agir la lumière solaire par réflexion et non par action directe.

Après lavage à la soude diluée on sèche sur le sulfate de soude anhydre.

On a à partir du dichloroéthylène *cis* un corps ayant pour :

P. Eb. = 192-192°,5 sous 760 mm.
P. Eb. = 79° sous 15 mm.
et pour : P. F. = — 25°.

Ce corps est identique avec celui des auteurs précédents.

A partir du dichloroéthylène trans, on a un corps ayant pour :

P. Eb. = 92° sous 16 mm.
P. F. = — 32°.

Les constantes physiques étant distinctes il semble bien que nous devons avoir les deux isomères prévus par la stéréochimie.

L'étude plus approfondie que nous poursuivons de ces corps nous en donnera d'autres preuves.

Sur l'α.α.β-chloro-α.β-bromoéthane :

```
  /Cl          /Cl
C——————H——————C——————Br
  \Br          \Cl
```

Mlle Cauquil indique que la bromuration du trichloroéthylène $CHCl=CCl^2$ lui a donné un seul composé CHClBr-CClClBr ayant pour point d'ébullition 78-79° sous 8 mm. et pour point de fusion — 7°,4.

MM. Canals et Mousseron en contrôlant l'*eau bidistillée* qu'ils obtiennent au laboratoire ont noté des résultats assez déconcertants.

L'eau bidistillée est préparée en partant d'une eau distillée obte-

nue dans un grand alambic en cuivre, et en redistillant dans un appareil en verre en présence de quelques gouttes du mélange oxydant et acide : $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$.

La conductibilité électrique était prise toutes les demi-heures, d'abord de l'eau à la sortie du réfrigérant, ensuite de celle contenue dans le ballon Pyrex collecteur.

Nous ne pouvons pas citer tous les résultats que nous avons obtenus (plus de 150 déterminations), mais voici les conclusions qui paraissent se dégager de notre contrôle :

1° En général, l'eau à la sortie du condensateur possède une conductibilité plus faible que celle qui se trouve déjà dans le ballon collecteur ;

2° Pendant la durée de la distillation, la conductibilité de l'eau redistillée diminue et passe par un minimum ; mais le minimum n'est obtenu qu'au bout d'un temps variable : une, deux, trois et même quelquefois six heures ;

3° L'appareil à distillation étant constitué par un ballon en verre dur à distillation fractionnée, un réfrigérant de Vigreux dont une extrémité entrait dans le col d'un ballon collecteur en Pyrex, les eaux redistillées qu'il nous permettait d'obtenir présentaient comme minimum de conductibilité $2,1$ à $2,4.10^{-6}$ ω.cm., les eaux de départ ayant de $7,1$ à $4,7.10^{-6}$;

4° En changeant simplement le ballon à distillation fractionnée pour un nouveau en verre ordinaire, l'eau distillée de départ étant obtenue de la même façon que dans les cas précédents, nous avons obtenu les résultats étonnants suivants :

Eau de départ	$C = 2,6 \times 10^{-6}$ ω.cm	
1er jour. Après 2h de distill.	$C = 1,08 \times 10^{-6}$ ω.cm	(meilleure conductibilité obtenue)
2e jour. — 1h — .	$C = 1,3 \times 10^{-6}$ ω.cm	—
3e jour. — 1h — .	$C = 1,4 \times 10^{-6}$ ω.cm	—
4e jour. — 2h — .	$C = 3,3 \times 10^{-6}$ ω.cm	—
5e jour. — 3h — .	$C = 6 \times 10^{-6}$ ω.cm	—

Ainsi avec le même appareil, avec la même eau de départ, en distillant dans les mêmes conditions (nous avions même réglé la vitesse de la distillation : il s'écoulait 170 cc. environ à l'heure), on obtient des eaux de conductibilité différente.

Bien mieux, alors que dans les premiers jours de l'utilisation de l'appareil on obtient une eau de conductibilité améliorée, les 4e et 5e jours d'utilisation, l'eau recueillie est plus impure que l'eau de départ.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 26 JUIN 1925.

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

M. APCHIE expose, au nom de M. VAVON et au sien, les premiers résultats obtenus dans l'*étude des isopropylcyclopentanols* cis et trans.

L'acétone ordinaire condensée avec la cyclopentanone en pré senee de méthylate de sodium donne l'isopropylidènecyclopentanone (Rt 40 0/0), qui, par hydrogénation au noir de platine en solution alcoolique, conduit à l'isopropylcyclopentanone.

Cette cétone, par hydrogénation à l'alcool et an sodium donne un mélange d'isopropylcyclopentanols riche en *trans*, et par hydrogénation au platine en milieu acétique un mélange riche en *cis*.

Le phtalate acide *trans* fond à 69°, le *cis* fond à 103°. Ce dernier a une constante de saponification 10 fois plus petite que celle du *trans* dans l'eau à 68, et 5 fois plus petite dans l'alcool à 75 0/0.

L'empêchement stérique apporté par le radical isopropyle est donc net; il est moindre toutefois que dans le cas des *p*-isopropylcyclohexanols pour lesquels le rapport des vitesses de saponification des deux phtalates est de 34 dans l'eau et de 18 dans l'alcool à 75 0/0 (MM. Vavon et Callier). Les auteurs poursuivent l'étude de ces deux alcools et de leurs dérivés.

MM. R. CORNUBERT et H. PERRIN exposent la suite de leurs recherches sur l'*action du chlore sur les arbres forestiers*. Ils ont cherché à établir des atmosphères de ce gaz de concentration déterminée pendant plusieurs heures en faisant barboter un courant d'air dans de l'eau chlorée.

Après avoir résumé nos connaissances sur l'eau de chlore, les auteurs ont indiqué les résultats auxquels ils sont arrivés en étudiant l'entraînement du chlore par un volume donné d'air dans des conditions toujours identiques à elles-mêmes, en faisant varier successivement les différents facteurs de l'expérience. Ils ont observé les influences suivantes :

7° Une eau de chlore de titre déterminé, obtenue soit par mélange, soit par évolution naturelle, abandonne toujours la même quantité de chlore à un volume donné d'air;

2° Pour ce qui est de l'influence de la richesse de l'eau de chlore, la quantité entraînée diminue d'une manière considérable lorsqu'on passe de l'eau de chlore saturée à une eau de chlore contenant 0gr,30 Cl par litre (dans les conditions expérimentales utilisées); au-dessous de cette teneur, à concentration d'eau de chlore décroissante, la quantité entraînée, d'ailleurs faible, diminue très lentement;

3° L'influence de la température est assez peu marquée, l'entraînement augmentant naturellement à température croissante;

4° L'influence de la vitesse de passage de l'air est peu importante pour un débit d'air inférieur à 1 litre en 3-4 minutes ; dans l'ensemble 1 litre d'air entraîne d'autant plus de chlore que sa vitesse est plus faible ;

5° Le volume d'eau de chlore offert à 1 litre d'air à hauteur de barbotage égale, a aussi son importance à cause du rapide épuisement d'une eau de chlore par l'air, du fait de la faible solubilité de ce gaz dans l'eau.

En s'appuyant sur ces résultats et sur d'autres dont il ne peut être fait mention ici, les auteurs ont pu mettre au point un appareil et une méthode qui leur ont permis de maintenir à concentration constante pendant plusieurs heures, des atmosphères de teneur comprise entre 1/100 et 1/100.000 en volume. Tous détails seront donnés par la suite dans un mémoire développé.

An point de vue de la perception olfactive, ils ont pu, avec cet appareil, faire les observations suivantes :

chlore en volume	1/10.000	pas encore supportable.
	8/100.000	très difficilement supportable.
	2/100.000	odeur perceptible et supportable, mais légèrement piquante.
	1/100.000	odeur perceptible, mais un peu piquante.
	1/1.000.000	environ, odeur piquante ne rappelant pas celle du chlore.

Il ne s'agit là que de l'effet de quelques inspirations sur la muqueuse nasale.

Assemblée générale

DU LUNDI 14 JUIN 1926

Comme de coutume, le programme de la réunion comportait une Conférence et un Banquet.

1° *Conférence.* — M. Carracido, professeur et recteur de l'Université de Madrid, fit un très bel exposé de ses vues sur les *Transformations biochimiques des matières protéiques.*

2° *Banquet.* — Il eut lieu dans les salons de l'hôtel Lutetia. Un certain nombre de jeunes travailleurs des laboratoires scientifiques et industriels avaient pu y être invités grâce à la générosité, devenue traditionnelle, de la Compagnie nationale des Matières colorantes (Etablissements Kuhlmann), de la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis, des Etablissements Poulenc, de la maison de Laire, de la Société chimique des Usines du Rhône.

Assistaient au banquet : M. le professeur CARRACIDO, recteur de l'Université de Madrid, M. le marquis DE FAURA, 1er secrétaire de l'ambassade d'Espagne, M. le professeur MADINAVEITIA, M. le professeur FERNANDEZ, M. le professeur TORRÈS, M. le professeur HEYROWSKY, de l'Université de Prague, M. le professeur SEIDELL, M. le professeur TITOFF, M. THESMAR, vice-président de la Société de Chimie Industrielle, M. MAYER, président de la Société de Chimie physique, M. GRIMBERT, président de la Société de Chimie biologique, M. ROBERT. président de la Société des Chimistes de sucrerie et de distillerie; MM. ASCHEHOUG, AGULHON, Mlle ALEXANDRE, M. ALLARD, Mlle AMAGAT, MM. Em. ANDRÉ, V. AUGER, BADOCHE, BARRAL, BARRE, BAYLOCQ, Mlle BENOÎT, MM. G. BERTRAND, BIENAIMÉ, BILLON, BRAUMANN, BRIDEL, CANAL, CAPMAS, CARRÉ, CEPEDA, CHABROT, CHARRIOU, CHAUDRON, CHAUX, Mlle CLERGEOT, MM. COPAUX, DAMIENS, DELANGE, Mme DEMASSIEU, MM. DELÉPINE, DESCOMBES, DUBIEN, DUBRISAY, Mlle DUCHESNE, MM. DUFRAISSE, DÜRR, FASAL, FIGOUR, FLEURENT, FOURNEAU, FROUINS, J. FROSSARD, L. FROSSARD, GAILLIOT, GALLAIS, GÉLOSO, GESLIN, Mlle GRANDPERRIN, MM. GRIMBERT, HERZOG, JACQUÉ, JAVILLIER, JOLIBOIS, JONES, JACQUILLAT, Mme KAUANE, MM. DE KAP-HERR, LAFFITTE, E. DE LAIRE, F. DE LAIRE, LEBEAU, Mlle LECOIN, M. LEPAPE. Mlle LÉVY, MM. MACHEBŒUF, MARSCHALK, C. MARIE, MARQUIS, Mlle MARQUIS, M. MARTINET, Mme MARTINET, MM. MAXIM, HAY, Ch. MAYER, MÉKER, Mlle MONTAGNE, MM. Ch. MOUREU, H. MOUREU, NAKAMURA. PALFRAY, Mlle PÉCAUT, MM. PERRIN, PIED, PIERRAIN, PLANC, C. POULENC, RADULESCO, Mme RAMART, MM. RANC, RIBAS, H. RICHARD. SABETAY, DE SAINT-RAT, SALMON-LEGAGNEUR. Mlle DE SCHUTTENBACH, MM. SIGWALT, STOQUER, TIFFENEAU, TRÉFOUEL, Mme TRÉFOUEL, MM. G. URBAIN, P. URBAIN, VALETTE, VALEUR, WAHL, WANGTAÏSE, WEYMANN.

Les discours suivants ont été prononcés :

Discours de M. G. URBAIN, président de la Société Chimique de France :

Mesdames, Messieurs, mes chers Collègues,

Le banquet de la Société chimique de France a traditionnellement lieu à la Pentecôte. Le Conseil de la Société a été bien inspiré, cette année, en rompant avec la tradition, puisque la décision qu'il a prise nous a permis de fêter à ce banquet notre éminent conférencier d'aujourd'hui, M. le Sénateur Carracido, président de l'Académie royale des Sciences et recteur de l'Université de Madrid, ses collègues, M. le professeur Obdulio Fernandez, M. le professeur Madinaveitia, M. le professeur Torrès ; M. le professeur Jones, de l'Université de Princeton, bien connu pour ses travaux sur les composés organiques de l'azote et M. le professeur Heyrovsky, de l'Université de Prague, dont la renommée est inséparable de la découverte des éléments 43 et 75, homologues supérieurs du manganèse.

Je suis heureux de saluer des personnalités scientifiques si distinguées et de souhaiter la bienvenue aux étudiants espagnols qui sont également nos invités.

La plupart de nos hôtes d'aujourd'hui sont Espagnols, et notre fête, à laquelle nous sommes fiers de voir participer nos collègues Américains et Tchécoslovaques, est surtout franco-espagnole. Elle est rehaussée par la présence de M. le marquis de Faura, qui représente Son Excellence M. l'ambassadeur d'Espagne, et qui a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter notre invitation.

J'aurais aimé saluer la présence de quelques savants espagnols, tels que le professeur Mourelo, le professeur Hauser, le professeur Cabrera, le professeur Angel del Campo, dont l'amitié nous est précieuse. Nous regrettons qu'ils ne soient pas aujourd'hui parmi nous.

Monsieur le professeur Carracido,

J'ai eu l'honneur de faire votre connaissance à Madrid, voici bientôt dix ans, dans des circonstances qui sont restées, pour moi, inoubliables.

J'avais été invité à faire, à l'Université de Madrid, une quinzaine de conférences sur un sujet qui était alors d'actualité : la chimie des sels complexes. Les deux mois de mon séjour à Madrid sont restés chers à mon souvenir. Il était impossible de recevoir un meilleur accueil que celui qui me fut fait. Je voudrais que vous conserviez un souvenir semblable de votre passage — hélas ! trop court — parmi nous.

Nous sommes très honorés que vous ayiez accepté de nous faire la magnifique conférence qui nous a si vivement intéressés cet après-midi.

Nous savions que vous êtes un conférencier remarquable, et qu'il n'est pas de question difficile que vous ne sachiez rendre simple et claire. Vos recherches de Chimie biologique dans les domaines les plus variés, en particulier vos études sur la coagulation du sang, sur la formation de l'hémoglobine, sur les eaux minérales, la salicaire, les acides biliaire, cinnamique, benzoïque... etc., nous en étaient un sûr garant.

Nous savions aussi que vous doublez votre talent de professeur par un véritable talent d'écrivain, ainsi qu'en témoignent votre *Traité de Chimie organique*, votre *Traité de Chimie biologique*, qui a déjà épuisé trois éditions, et d'innombrables conférences qui mettent au point les questions les plus importantes de la chimie biologique. Tant de titres vous ont justement ouvert les portes de l'Académie littéraire de Madrid.

En Espagne, la Chimie biologique : c'est vous. Et ce n'est pas là un mince titre de gloire, alors que la science biologique doit tant à l'Espagne.

Et puis, d'un point de vue français, nous ne saurions oublier que vous avez été un ami de la France, même aux heures récentes, les plus sombres de son histoire.

La Société chimique de France fête aujourd'hui l'éminent savant

que vous êtes, et l'un des plus brillants professeurs qui soient au monde.

Cette raison valait bien de reculer la date de notre banquet annuel.

Mesdames, Messieurs,

Je remercie tous nos collègues français qui, par leur présence, ont contribué à rehausser l'éclat de cette fête.

Le nombre imposant de personnalités scientifiques que l'on peut compter dans cette salle, permet de bien augurer de l'avenir de la Société chimique et de la science chimique en France.

Mais la science est une plante rare qui ne pousse qu'à l'ombre de ses applications industrielles. La Société chimique de France jouit du privilège de rapprocher, du point de vue chimique, les industriels et les savants. Ceux-ci savent reconnaître ce qu'ils doivent à ceux-là et l'entr'aide est réciproque.

La Société chimique de France a contracté une dette de reconnaissance à de nombreux chefs d'industrie qui se trouvent parmi nous. C'est avec plaisir que je salue ici MM. Fleurent, Frossard, Grillet, de Laire, Poulenc, Thesmar, ainsi que M. Faure, président de la Chambre syndicale des Produits pharmaceutiques. Leur action bienfaisante en faveur de la Société chimique se manifeste d'une manière efficace et continue; et je leur adresse, au nom de la Société, mes remerciements sincères.

Mesdames, messieurs, je lève mon verre en l'honneur de nos hôtes, et de l'illutre professeur Carracido.

Discours de M. le professeur Carracido :

Señoras, Señoritas, Señores.

Con toda sinceridad declaro que me siento profundamente conmovido por el homenaje de afecto y consideracion que en este acto, para mi inolvidable, se me tributa. Para agradecerlo sin ateuuacion alguna lo considero como tributado íntegramente a mi persona, pero mi espíritu elevándose a puntos de vista no egoístas descubre, y con gran satisfaccion, que en este momento yo soy un simbolo representativo de los cultivadores de la Química en España.

Con todas las atenciones con que me ha honrado la Sociedad Química de Francia hace un gran beneficío al fomento de la cultura química española actuando como estímulo del trabajo de la juventud que está en los comienzos de su vida científica. Lo que hoy hace conmigo es promesa con garantía de los honores que ha de otorgar a los investigadores que estan colaborando en el renacimiento de las ciencias experimentales en mi patria.

Francia que ha sido el pueblo de mayor influjo en la educacion intelectual de España, continúa influyendo generosamente con actos como los celebrados hoy, y al agradecerlos con toda el alma hago votos por la compenetracion espiritual de las dos naciones que siempre debeu considerarse hermanas por su comnn origen latino.

Rendidamente agradecido a las frases bondadosas del sabio ilustre presidente de la Sociedad, monsieur Urbain, a las del Sr Marquês de Faura en representacion del Embajador de España, y a las manifestaciones con que aqui se me ha enaltecido, todas quedarán grabadas en mi corazon como uno de los recuerdos mas culminantes de mi vida.

Recibid por mi conducto el abrazo espiritual de los químicos españoles.

M. le marquis de Faura prononce ensuite quelques paroles, au nom de S. E. l'ambassadeur d'Espagne.

M. Geslin exprime les remerciements des jeunes invités.

MÉMOIRES PRESENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 103. — Sur les pesées par compensation hydrostatique; par M. Marcel GUICHARD.

(21.6.1926.)

Dans mon étude sur la déshydratation de l'alumine précipitée, j'ai utilisé une balance à compensation hydrostatique (1).

Dans ces essais, je n'avais à déterminer que des pertes de poids.

Mais j'ai, depuis, été amené à modifier cet appareil en vue de permettre aussi bien la mesure des accroissements que celle des pertes de poids. Je me suis, en outre, proposé de placer la substance à l'étude dans une atmosphère choisie; il devient ainsi possible par un moyen très simple de déterminer la loi de sa variation de poids, en fonction du temps, soit à température constante, soit à température variable.

Sous sa forme actuelle, cette balance peut devenir d'un emploi très général, c'est pourquoi je crois utile d'en donner le schéma ci-contre.

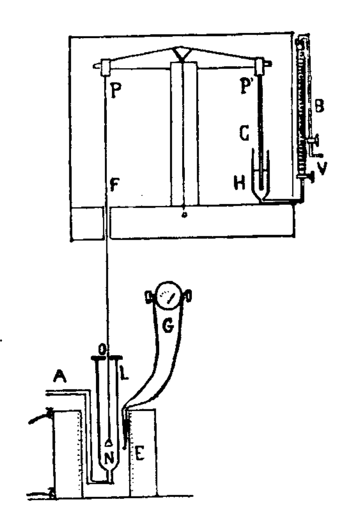
Chacun peut réaliser un tel dispositif, avec une balance quelconque (*fig.* 1).

La coupelle N contenant la substance à étudier est suspendue à un fil aussi long qu'on le juge utile et se trouve dans un tube vertical L parcouru de bas en haut par un courant de gaz choisi, sec

(1) Guichard, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 251-281.

ou hydraté, qui arrive par le tube A et s' échappe par le couvercle percé d'un petit trou O servant également au passage du fil de suspension. Le tube est placé dans un four dont la température est repérée par un couple thermoélectrique.

Si le gaz employé ne pouvait sans inconvénient être envoyé dans



l'atmosphère par l'orifice O. il faudrait alors souder un tube latéral vers le haut du tube L et faire par ce tube latéral une dépression telle qu'il ne sorte pas de gaz par l'orifice O.

Si on le préfère on pourra placer ce tube latéral non plus sur le tube L lui-même mais bien sur un autre tube placé au-dessus de celui-ci et à une très petite distance et traversé par le fil de suspension, de façon à récupérer tout les gaz sortant de l'orifice O.

De l'autre côté du fléau, en P', se trouve le plongeur C; l'huile de vaseline du récipient H vient de la burette B placée à l'extérieur de la cage de la balance et soudée au tube H. Si l'on fait, par un moyen quelconque, une légère dépression par le tube V, il est aisé de faire remonter l'huile du réservoir H vers la burette B; sans dépression, l'huile fera tout naturellement le parcours inverse. Le robinet de la burette permet ainsi de compenser exactement, soit un gain de poids, soit une perte de poids de la substance N, en réglant le niveau d'huile en H.

D'après un étalonnage préalable les variations de poids sont connues par les variations de volume de l'huile de la burette, la balance étant maintenue ou ramenée au zéro lors de chaque lecture.

La valeur en c.c. d'huile d'un poids donné est contrôlée aussi souvent qu'il est nécessaire pour faire, s'il y a lieu, la correction que nécessiterait une variation importante de la température de l'huile.

La sensibilité de la balance à compensation hydrostatique est celle de la balance avant transformation. Il suffit de donner au

plongeur C et au réservoir H les diamètres permettant de lire aisément, sur la burette, le volume d'huile qui correspond au plus petit poids que l'on pense avoir à mesurer. L'amortissement des oscillations est parfait.

Il est évident que des pesées absolues peuvent être effectuées à l'aide de cette balance, en très peu de temps; il faut alors conserver les deux plateaux de la balance et ajouter d'un côté le dispositif de compensation. On évitera ainsi la manipulation de nombreux poids et la manœuvre du cavalier.

En résumé, *dans la forme indiquée ici, la balance à compensation hydrostatique paraît susceptible de permettre l'étude rapide de toute réaction faisant varier dans un sens ou dans l'autre le poids d'un corps solide quelconque. Son installation ne présente aucune difficulté.*

(Faculté des Sciences de Paris.)

N° 104. — Sur les lois de combustion des poudres colloïdales (1), 2e partie; par M. Henri MURAOUR.

(31.3.1926.)

Dans une précédente note nous avons indiqué qu'à la courbe expérimentale pression-temps, obtenue en brûlant en vase clos une poudre homogène du type sans dissolvant, on pouvait substituer sans erreur sensible, entre 500 kgr. et une pression inférieure d'environ 200 kgr. à la pression maximum, une courbe logarithmique théorique tracée en prenant comme raison de la progression la raison moyenne entre les deux points considérés, l'accord avec la courbe théorique étant encore très satisfaisant jusqu'à des pressions voisines de 250 à 300 kgr.

En représentant par q la raison moyenne de la progression, par ε la base des logarithmes népériens, par e l'exposant de ε nous pouvons écrire :

$$\log q = \log \varepsilon \times e$$

des considérations théoriques nous ont amené aux conclusions suivantes :

a) Le quotient $\frac{\text{Pression maximum}}{e}$ doit être, pour une même poudre, une constante indépendante de la densité de chargement. Nous avons désigné cette constante par K_1.

b) Le quotient de K_1 par l'épaisseur de la poudre doit être une constante pratiquement indépendante de la densité de chargement et de l'épaisseur de la poudre et caractéristique de la composition chimique de la pâte. Nous avons désigné cette constante par K_2.

Nous nous proposons de montrer aujourd'hui que ces conclusions sont vérifiées d'une façon satisfaisante par l'expérience.

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 39, p. 981.

Utilisons tout d'abord les résultats d'essais exécutés dans une bombe type Krupp sur 3 poudres à la nitroglycérine ayant des températures d'explosion très différentes (la composition de ces poudres a été donnée dans la note préliminaire) (1).

Poudre n° 31 à haute température d'explosion.

Tubes de $2^{mm},55$ d'épaisseur (2) :

Exp. à $\Delta = 0,1159$ Pres. max. = 1447 $q = 1,1660$
$e = 0,1536$ $K_1 = 94,21$ $K_2 = 36,94$

Exp. à $\Delta = 0,2029$ Pres. max. = 2788 $q = 1337$
$e = 0,29016$ $K_1 = 95,99$ $K_2 = 37,64$

l'écart entre les deux déterminations de K_2 est de 1,9 0/0.

Poudre n° 32 à température d'explosion normale.

Tubes de $2^{mm},5$ d'épaisseur :

Exp. à $\Delta = 0,1159$ Pres. max. = 1251 $q = 1,0632$
$e = 0,06125$ $K_1 = 284,8$ $K_2 = 81,92$

Exp. à $\Delta = 0,2029$ Pres. max. = 2049 $q = 1,1315$
$e = 0,12356$ $K_1 = 198,2$ $K_2 = 79,28$

l'écart entre les deux déterminations de K_2 est de 3,33 0/0.

Poudre n° 33 à basse temperature d'explosion.

Tubes de $2^{mm},5$ d'épaisseur :

Exp. à $\Delta = 0,1159$ Pres. max. = 1015 $q = 1,0289$
$e = 0,02848$ $K_1 = 356,4$ $K_2 = 142,6$

Exp. à $\Delta = 0,2029$ Pres. max. = 1990 $q = 1,0591$
$e = 0,05743$ $K_1 = 346,5$ $K_2 = 138,6$

l'écart entre les deux déterminations de K_2 est de 2,88 0/0.

L'influence d'une variation de l'épaisseur de la poudre a été

(1) Ce *Bull.*, p. 847.

(2) Les tubes de poudre avaient une longueur de 110 mm. Il est bon d'observer qu'avec ces dimensions la surface d'émission ne reste pas rigoureusement constante; à la fin de la combustion la longueur du tube est réduite de $2,5 \times 2 = 5$ mm. soit d'environ 4,5 0/0. Cette réduction de la surface d'émission agit en ce qui concerne la raison de la progression en sens inverse de la réduction du volume libre de la bombe sous l'influence du covolume.

étudiée sur deux échantillons d'une poudre d'un type normal sans dissolvant :

1er échantillon : tubes de 1 mm. d'épaisseur.

Exp. à $\Delta = 0,2029$ Pres. max. = 2581 $q = 1,416$

$e = 0,3479$ $K_1 = 74,2$ $K_2 = 74,2$

2e échantillon : tubes de 2 mm. d'épaisseur.

Exp. à la même densité de chargement :

P. M. = 2518 $q = 1,1185$ $e = 0,1698$

$K_1 = 148,3$ $K_2 = 74,1$

l'écart entre les deux déterminations de K_2 est de 0,13 0/0.

Les écarts observés dans tous les essais ne dépassent pas les limites des erreurs d'expériences. On remarquera que *les mêmes lois de combustion sont applicables à des poudres à la nitroglycérine possédant des températures d'explosion très différentes.*

Deux séries d'essais ont été exécutées en vue d'étudier l'influence de fortes variations de la pression maximum. La poudre tubulaire utilisée était du type normal sans dissolvant à 5 0/0 de centralite. Diamètre ext. 8,8, diamètre intérieur 4,5, ce qui correspond à une épaisseur de 2,15 mm. :

Première série d'expériences.

Exp.	Pres. max. Kg cm²	q	e	$\frac{\text{Pres. max.}}{e \times 100}$	Moyenne
KA	1280	1,0760	0,0732	174,7	
KB	2510	1,1568	0,1457	172,3	172,63
KC	3010	1,1926	0,1762	170,9	

Deuxième série d'expériences.

Exp.	Pres. max. Kg cm²	q	e	$\frac{\text{Pres. max.}}{e \times 100}$	Moyenne
KE	1380	1,0883	0,0846	163,1	
KF	2230	1,1440	0,1346	165,7	
KG	2740	1,1763	0,1624	168,7	167,58
KH	2960	1,1896	0,1736	170,5	
KD	2960	1,1903	0,1742	169,9	

Pour cette poudre la valeur de K_2 est, d'après la première série d'expériences, de $\frac{172,63}{2,15} = 80,29$, d'après la seconde série de $\frac{467,58}{2,75} = 77,94$.

Il existe entre les deux moyennes des deux séries d'expériences une différence de 3 0/0 mais il est nécessaire de signaler qu'un intervalle de près de 5 mois a séparé les deux séries, les expériences de la série 1 ayant été exécutées en janvier et les expériences de la série 2 au mois de juin. L'écart observé, s'il n'est pas dû à des erreurs d'expériences, pourrait s'expliquer soit par une différence dans la température de la poudre, une variation de 10° serait suffisante, soit par une légère perte d'humidité. M. Vieille a en effet autrefois montré l'influence considérable de ce facteur, 1 0/0 d'humidité abaissant de 13 0/0 le coefficient de vivacité de la poudre.

On remarquera que les légères variations de la constante K_1, sous l'influence des variations de la densité de chargement, sont en sens inverse pour les deux séries d'expériences.

En terminant, nous croyons utile de souligner la facilité avec laquelle on peut déterminer les constantes K_1 et K_2. Deux lectures effectuées sur la courbe pression-temps, l'une dans la région de 500, l'autre environ 200 kgr. au-dessous du maximum de pression suffisent pour déterminer K_1. La division de K_1 par l'épaisseur de la poudre, fournit la valeur de K_2.

Soit, par exemple, à déterminer les constantes K_1 et K_2 d'une courbe pression-temps obtenue avec une poudre de 2,50 mm. d'épaisseur donnant à la densité de chargement de 2,2029 une pression maximum de 2.450 kgr. Admettons que la première lecture corresponde à une pression de 508 kgr., la seconde à une pression de 2,238 kg., les deux points étant séparés par un intervalle de 12 millisecondes, le quotient de la progression est égal à :

$$\sqrt[12]{\frac{2238}{508}} = 1,1315$$

Si nous écrivons :

$$\log 1,1315 = \log \varepsilon \times e$$

e sera égal à 0,12356.

$$\text{Et } K_1 \text{ à } \frac{P.M.}{e \times 100} = \frac{2450}{12,356} = 198,2$$

les tubes de poudre ayant une épaisseur de 2,50 mm., la constante K_2 est égale à :

$$\frac{198,2}{2,5} = 79,28$$

Inversement si nous connaissons la constante caractéristique K_2 d'une pâte il nous est facile de calculer l'épaisseur à donner aux

tubes de poudre pour obtenir, avec une pression maximum donnée, une courbe pression-temps donnée. Soit, par exemple, à déterminer l'épaisseur que doivent avoir des tubes de poudre pour obtenir à $\Delta = 0,2029$ (P.M. = 2,450 kgr.) une courbe pression-temps dont la raison sera égale à 1,1315. La pâte utilisée ayant une caractéristique $K_2 = 79,28$.

1,1315 étant égal à la puissance 0,12356 de *e* la constante K_1 doit être égale à $\frac{2,450}{12,356} = 198,2$.

L'épaisseur à donner aux tubes de poudre sera donc égale à $\frac{198,2}{79,28} = 2,50$ mm.

La très légère variation de K_1 avec la densité de chargement est sans importance pour ces calculs, les écarts peuvent d'ailleurs être rendus absolument négligeables en déterminant K_1 et K_2 par deux essais effectués, l'un à faible, l'autre à forte densité de chargement et en prenant la moyenne des deux déterminations.

N° 105. — Éthers-oxydes de l'alcool isopropylique-dihalogéné-1.3, XCH^2-$CHOR$-CH^2X' et du propane-diol-1.2-monohalogéné $ROCH^2$-$CHOR'$-CH^2X, par L. BLANCHARD.

(20.5.1926.)

Cette famille de corps est peu connue. Reboul et Lourenço (1) ont préparé $CH^2Br.CH(OC^2H^5).CH^2Cl$ en chauffant en tube scellé à 200° l'épichlorhydrine CH^2-CH-CH^2Cl (pont O entre les deux premiers carbones) avec C^2H^5Br. Paal (2) a obtenu par la même méthode les éthers méthylique, propylique, etc., de la chloroiodhydrine, dont l'existence semble d'ailleurs contestée. Hess et Fick (3) ont fait réagir sur la dichlorhydrine l'iodure de méthyle en présence de Ag^2O ; ils ont eu $ClCH^2.CH(OCH^3).CH^2Cl$.

A ma connaissance, les diéthers-oxydes du propane-diol-1.2-halogéné n'ont pas été mentionnés dans la littérature chimique. Je les ai préparés par une méthode qui s'appliquait en plus aux dihalohydrines, $XCH^2.CHOH.CH^2X'$. Elle est calquée sur celle donnée par M. Hamonet (4) pour la préparation de ses éthers-oxydes.

Dans $ClCH^2.CHOH.CH^2Cl$, tenant en suspension du trioxy-méthylène en proportion moléculaire, et refroidi par un bain d'eau, on fait passer un courant prolongé de gaz chlorhydrique sec. On obtient un éther-oxyde halogéné, dans le cas présent, $ClCH^2$-$CH(OCH^2Cl)$-CH^2Cl, *chlorométhoxy-2-dichloro-1.3-propane* que l'on purifie par distillation. C'est un liquide incolore, un peu sirupeux, fumant comme tous les

(1) Reboul et Lourenço, *Liebig. An.*, t. 119, p. 238.
(2) Paal, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2971 et seq,
(3) Hess et Fick, *D. ch. G.*, t. 48, p. 1986 et seq.
(4) Hamonet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 527.

corps de cette famille. Ebullition : 95-96° sous 17 mm. Le dosage du Cl du groupement OCH^2Cl a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Cl 0/0	19.32	20.00

Pour effectuer ce dosage, on décompose le corps par H^2O ; ce qui fournit la dichlorhydrine, CH^2O et HCl : on titre alors cet acide par NaOH. La méthode est rapide et suffisamment exacte.

Lors de la 1re distillation il reste un résidu assez abondant qui, à la longue, se prend en masse. Par plusieurs cristallisations à l'aide de l'alcool bouillant on obtient des aiguilles blanches dont le point de fusion, 51°, est celui donné par Stappers (1) pour le formal symétrique $(ClCH^2)^2CH\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH(CH^2Cl)^2$. La présence de ce genre de composés a toujours été signalée comme produit secondaire de la réaction de HCl sur le mélange de CH^2O et d'un alcool. Le produit brut de cette réaction étant assez difficile à sécher parfaitement, il est possible qu'à la distillation l'eau décompose en partie l'éther halogéné en hydracide, alcool et CH^2O ; l'hydracide part en vapeur, et CH^2O réagit sur l'alcool pour donner le formal.

Quoiqu'il en soit, la valeur du rendement est augmentée si on se rappelle que ce formal symétrique, traité à chaud par HCl aqueux, redonne la dichlorhydrine $ClCH^2\text{-}CHOH.CH^2Cl$.

En variant la nature des halogènes dans $XCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2X'$ et celle de l'hydracide, on peut obtenir toute une famille d'éthers halogénés, qui est en voie de préparation.

En employant la monochlorhydrine $ClCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$, j'ai eu par la même méthode le *dichlorométhoxy-1.2-chloropropane*

$$ClCH^2OCH^2\text{-}\underset{\displaystyle OCH^2Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2Cl.$$

Possédant ces éthers halogénés, je fais réagir sur eux un composé magnésien RMgX. Il se forme avec les dihalohydrines $XCH^2\text{-}\underset{\displaystyle OCH^2R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2X$ et avec les monohalohydrines $RCH^2OCH^2\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}CH^2\text{-}R}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2X$.

J'ai préparé l'éther éthylique :

$ClCH^2\text{-}CH(OC^2H^5)CH^2Cl$ .... Eb. = 63-65° 18 mm.
$ClCH^2\text{-}CH(OC^2H^5)CH^2I$ ...... Eb. = 95-98° 20 mm.

A la distillation on a toujours un résidu plus ou moins abondant qui cristallise ; il n'a pas été analysé, mais ses propriétés physiques donnent à penser que c'est un formal symétrique :

$$\begin{matrix} ClCH^2 \\ ClCH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} ClCH^2 \\ ICH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2I \end{matrix}$$

(1) STAPPERS, *Chem. Centr.*, 1905, t. 1, p. 921.

L'étude de ces éthers-oxydes est poursuivie spécialement pour l'obtention de synthèses impossibles à faire à l'aide des composés $XCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2X'$ et $CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2X$, ayant conservé les fonctions alcools.

Je cherche en outre, en me servant de la méthode de Sommelet (1), s'il ne serait pas possible de condenser C^6H^6 avec les éthers halogénés :

$$ClCH^2\text{-}\underset{\displaystyle OCH^2Cl}{CH}\text{-}CH^2Cl \quad \text{et} \quad ClCH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}CH^2Cl}{CH}\text{-}CH^2Cl$$

de manière à obtenir sans passer par les dérivés magnésiens les composés :

$$ClCH^2\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5}{CH}\text{-}CH^2Cl \quad \text{et} \quad C^6H^5\text{-}CH^2O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OCH^2\text{-}C^6H^5}{CH}\text{-}CH^2Cl$$

qui rendraient peut-être les mêmes services.

(Faculté libre des Sciences, Angers.)

N° 106. Recherches sur la méthylhepténone naturelle (2) Alcools, diènes et cyclogéraniolènes dérivés. I; par René ESCOURROU.

(5.6.1926.)

La méthylhepténone naturelle, connue depuis longtemps déjà, a été l'objet de nombreux travaux, car elle constitue souvent un terme intermédiaire sur lequel on croyait pouvoir s'arrêter solidement lorsqu'on dégradait des corps odorants terpéniques en vue de déterminer leur constitution. C'est en 1890 que Wallach (3) l'obtint, pour la première fois, dans la distillation sèche de l'anhydride cinéolique :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ C \\ / \quad \backslash \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array} \;(\text{O entre les deux C; } CH^2 \text{ et } CH \text{ liés à } CO\text{-}O\text{-}CO) = CO^2 + CO + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

(1) SOMMELET, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 15, p. 107.

(2) Ce travail avait déjà fait le sujet, en 1922, d'une thèse d'Université (Lyon 1922); il fut complété pour une thèse d'Etat (1925) par l'étude de l'hydrogénation catalytique dans le vide.

(3) *Lieb. Ann.*, 1890, t. 258, p. 333.

Peu après, Tiemann et Semmler (1) constatèrent sa formation dans l'oxydation du géraniol et du lémonal par le mélange sulfochromique. Barbier et Bouveault la retirèrent ensuite de l'essence de lémongrass (2) et de l'essence de linaloé (3).

L'étude de sa constitution a donné lieu aux controverses les plus vives ; on lui a attribué l'enchaînement atomique suivant :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

et sa synthèse semblait en démontrer l'exactitude. Barbier et Bouveault (4) la réalisèrent par action du dérivé sodé de l'acétylacétone sur le dibromure d'amylène :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} CBr{-}CH^2{-}CH^2\boxed{Br + Na}\underset{H}{CH} \begin{matrix} \nearrow CO.CH^3 \\ \searrow CO.CH^3 \\ \swarrow OH \end{matrix}$$

Ce produit, chauffé avec de la soude concentrée, perd de l'acide acétique et une molécule d'hydracide et se transforme en méthylhepténone identique à la cétone de Wallach.

Verley (5) en fit une nouvelle synthèse par action de l'acétone et du zinc sur l'iodure de l'alcool acétylpropylique. Au bout de plusieurs mois de contact, il isola l'alcool tertiaire :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

qui, à la distillation, perd de l'eau, se transforme en un oxyde incomplet isomère de la cétone à laquelle on repasse par action successive de l'acide iodhydrique et de la soude.

Sa constitution paraissait donc solidement établie, mais récemment, en 1919, Verley (6) mit en doute la place de la liaison éthylénique, et la formule de la méthylhepténone naturelle ne semble pas encore devoir être écrite d'une façon définitive : En hydrolysant du citral α, avec une lessive de soude très diluée à 1 0/0, Verley a pu préparer une méthylhepténone répondant à la formule :

$$\begin{matrix} CH^2 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^2$$

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2718.
(2) *C. R.*, 1894, t. **118**, p. 983.
(3) *J. Parf. française*, 1913 et *C. R.*, 1895, t. **121**, p. 168.
(4) *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 1422.
(5) *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. **17**, p. 175.
(6) *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 68.

En faveur de cette constitution, il signale le fait que l'oxydation chromique du glycol correspondant ne lui a donné que des traces d'acétone.

Comme cette α-méthylhepténone paraissait très sensible à l'action des agents acides ou alcalins, nous l'avons recherchée, M. Grignard et moi, dans le produit naturel, séparé de l'essence de lémongrass par simple distillation fractionnée.

Nous avons étudié l'action des magnésiens sur la méthylhepténone naturelle; voici ce qui avait déjà été fait dans cet ordre d'idées :

En 1898, Barbier (2), en condensant la méthylhepténone naturelle avec l'iodure de méthyle en présence du magnésium, obtint le dimétylhepténol. Puis, en 1900, M. Grignard (2), faisant agir un mélange de méthylhepténone et de bromure d'allyle sur le zinc, prépara l'homolinalol.

Quelques années plus tard, les Farbenfabriken d'Elberfeld prenaient des brevets (3) sur l'action des divers organo-magnésiens sur le citral. En raison de son étroite connexité avec le citral, il nous a paru intéressant de poursuivre ces recherches sur la méthylhepténone naturelle. Nous avons fait réagir sur cette cétone les magnésiens de l'iodure de méthyle, des bromures d'éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isoamyle, phényle et du chlorure de benzyle. L'introduction du radical méthyle avait déjà été réalisée par Barbier, et l'alcool éthylé avait été préparé par Enklaar (4), en vue de démontrer la formule du linalol. Alors que nous avions déjà obtenu tous ces alcools, Helferich et Gehrke (5) préparaient, à peu près à la même époque, les dérivés propylés, phénylés et benzylés, mais poursuivaient leurs recherches dans une voie différente : la préparation de γ-hydroxyaldéhydes avec un hydroxyle tertiaire

Nous avons appliqué à ces méthylhepténols la méthode d'hydrogénation catalytique au noir de platine; elle nous a conduit à des alcools tertiaires saturés, pour la plupart encore inconnus. Parallèlement, nous avons tenté leur hydrogénation catalytique sur de la ponce nickelée, mais en opérant dans le vide.

Nous avons déshydraté sur l'acide métaphosphorique les alcools tertiaires éthyléniques, ainsi que les alcools saturés correspondants : nous avons toujours obtenu, dans le premier cas, des hydrocarbures diéthyléniques et monoéthyléniques dans le second.

De plus, le caractère incomplet des corps préparés devait nous permettre de tenter leur fermeture cyclique et de remonter ainsi au voisinage immédiat des cyclocitrals. Nous avons réalisé la cyclisation avec l'acide oxalique anhydre, ou bien avec l'acide orthophosphorique, et nous avons préparé toute une série de cyclogéraniolènes substitués.

La cyclisation du diméthylhepténol avait déjà été réalisée par

(1) *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 110.
(2) *Thèse doctorat*, Lyon, 1901.
(3) *D. R. P.*, N 155.120, Bayer u. Cie.
(4) *R. tr. ch. P.-B.* 1908, p. 415.
(5) *D. ch. G.*, 1921, nov., p. 2640.

Harries et Weil (1), mais nos résultats différents nous ont obligé à reprendre complètement leurs essais.

Nous avons remarqué une exaltation de la réfraction moléculaire de nos hydrocarbures cycliques et qui va en croissant avec la longueur du radical introduit dans la molécule de méthylhepténone

Nous avons signalé (2) pour ces alcools tertiaires une réaction de dédoublement qui semble n'avoir pas été, jusqu'à présent, rencontrée d'une façon systématique.

Nous avons fait réagir le brome sur les dérivés cyclés et sur les hydrocarbures diéthyléniques. Sur le système de doubles liaisons des diènes préparés, nous avons étudié l'hydrogénation progressive.

Enfin, pour démontrer la constitution des composés que nous avons rencontrés, nous les avons systématiquement oxydés par l'ozone.

I. — Obtention de la matière première.

La méthylhepténone naturelle a été préparée par la méthode Verley (3) : l'hydrolyse du citral avec une solution de carbonate de potasse à 10 0/0 à l'ébullition pendant 12 heures. Elle prend naissance suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CHO + H^2O$$

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CO}} + CH^3CHO$$

On entraîne à la vapeur d'eau ; la méthylhepténone passe d'abord, et vers la fin on recueille surtout du citral qui a échappé à l'hydrolyse. L'huile surnageante, légèrement colorée en jaune, rectifiée dans le vide, se scinde en deux fractions : de la méthylhepténone pure et du citral inaltéré. L'eau blanchâtre séparée par décantation n'abandonne rien au repos ni par extraction à l'éther.

Il reste dans le ballon une certaine quantité de matières résineuses brunes, constituées probablement par des produits de polymérisation de l'éthanal et de la méthylhepténone doublée résultant d'une condensation cétonique.

Le citral employé, commercialement pur, avait comme constantes les suivantes :

$$Eb_{750} = 222\text{-}227^\circ \qquad d_{16} = 0{,}8960 \qquad n_D^{15} = 1{,}48678$$

(1) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 845.
(2) V. Grignard, R. Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1922, p. 390.
(3) *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 17, p. 176.

La méthylhepténone ainsi préparée, incolore, avait une odeur nette d'acétate d'amyle :

$$Eb_{16} = 67° \quad Eb_{22} = 74° \quad Eb_{760} = 173\text{–}174°$$
$$d_{10} = 0{,}8691 \quad n_D^{14} = 1{,}44345$$
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 38{,}47. \quad \text{Calculé : } Rm = 38{,}716$$

Elle est identique à celle obtenue par Wallach à partir de l'anhydride de l'acide cinéolique et l'oxydation par l'ozone nous a montré qu'elle est constituée, à peu près uniquement, par l'isomère β.

Ses constantes physiques n'ayant pas été données d'une manière concordante, il ne semblera pas inutile de les rapprocher. Nous verrons par la suite que ces différences tiennent beaucoup à la présence en quantités variables de la forme α, dont nous avons montré l'existence, et aussi suivant son origine, à des impuretés terpéniques que la combinaison bisulfitique se montre impuissante à séparer.

	P. ébullition	Densités	Indices
Wallach (1)................	173–174°	$d_{20} = 0{,}8530$	$n_D^{20} = 1{,}44003$
Tiemann et Krüger (2).......	170–171°	$d_{20} = 0{,}8499$	$n_D^{20} = 1{,}4380$
Verley (3)..................	168°	$d_{14} = 0{,}910$ (?)	$n_D^{31} = 1{,}437$
Laboratres de Schimmel { $C^8H^{14}O$ du lémongrass......	170–171°	$d_{15} = 0{,}858$	$n_D^{15} = 1{,}44388$
Laboratres de Schimmel { $C^8H^{14}O$ de l'hydrolyse du citral	173–174°	$d_{15} = 0{,}8656$	
Grignard et Escourrou (hydrolyse du citral).........	173–174°	$d_{10} = 0{,}8691$	$n_D^{14} = 1{,}44345$

Nous avons par la suite utilisé un sous-produit de la condensation du lémongrass avec l'acétone dans la préparation de la pseudo-ionone (4). En le soumettant à une rectification dans le vide avec une puissante colonne, nous avons isolé de la méthylhepténone sensiblement pure souillée seulement par une trace de dipentène.

Ses constantes étaient :

$$Eb_{760} = 173\text{–}174° \quad Eb_{11} = 60\text{–}61° \quad n_D^{10} = 1{,}44546$$

Activité optique : sensiblement nulle.

(1) *Lieb. Ann.*, 1890, t. 258, p. 324.
(2) *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2123.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 175.
(4) Ce produit nous a été offert gracieusement par la Société des Etablissements Bernard et Escoffier fils, de Grasse, à laquelle nous sommes heureux d'adresser ici nos remerciements.

II. — Synthèse d'une nouvelle série d'alcools tertiaires éthyléniques.

A partir de la méthylheptéuone naturelle, j'ai fait par les magnésiens la synthèse d'une nouvelle série d'alcools tertiaires éthyléniques.

Les bromures d'alcoyl-magnésium ont été préparés en appliquant la technique classique de Grignard (1).

Les rendements en alcool ont varié, suivant les éthers halogénés employés, de 60 à 85 0/0.

Sauf dans le cas du dérivé phénylé, il n'y a pas, en général, formatión d'hydrocarbure provenant de la déshydratation de l'alcool. Mais, il vaut mieux, souvent, distiller sous un très bon vide pour éviter une réaction de coupure, nos alcools se dédoublant en effet, comme nous le verrons, à la façon des aldols pour régénérer la méthylhepténone. La diminution de rendement peut, de ce fait, être dans certains cas considérable.

Ces alcools se présentent comme des liquides assez mobiles, incolores. Leur caractère non saturé est mis en évidence par la coloration rouge qu'ils donnent à froid avec l'acide sulfurique concentré, la décoloration du permanganate et l'absorption du brome.

Ils ont une odeur assez agréable, sensiblement la même pour les différents termes de la série grasse.

Série grasse.

Diméthyl-2.6 Heptène-2 Ol-6 (2)
ou : *Méthyl-méthylhepténol* (3).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-C(OH)\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Ce terme a déjà été préparé par Ph. Barbier (4) puis par Sand et Singer (5) et par Harries et R. Weil (6), je l'ai obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle

(1) *Thèse doctorat*, Lyon, 1901.

(2) La forme avec double liaison en β est nettement prépondérante; néanmoins elle n'est pas exclusive et elle se trouve généralement souillée par une faible proportion de l'isomère α (double liaison en 1).

(3) Cette dénomination ne saurait évidemment convenir pour la nomenclature. Nous ne l'employons que par simplification et pour rappeler l'origine de ces alcools.

(4) *C. R.*, 1899, t. 128, p. 110.

(5) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3183.

(6) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 845.

dans le but de vérifier une réaction de cyclisation signalée par Harries et Weil.

Il distille à 77-78° sous 13 mm. et à 173-175° sous 740 mm. R^t : 85 0/0.

C'est un liquide incolore, d'odeur un peu moins agréable que celle de la méthylhepténone.

Analyse. — Subst., 0gr,1790; CO^2, 0gr,4962; H^2O, 0gr,2018. — Trouvé : C 0/0, 75,61 ; H 0/0, 12,53. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 75,98; H 0/0, 12,67 : $d_{10,5} = 0,8564$, $n_D^{10} = 1,45197$.
Réfraction moléculaire. — Trouvé : 44,73. — Calculé : 44,655.

Éther acétique. — Il se forme par chauffage de l'alcool pendant 10 heures à 140-150°, avec un excès d'anhydride acétique. Le produit est lavé à l'eau, décanté et rectifié. Il passe à 184-186° sous 740 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce, agréable et légèrement terpénique.

Ses constantes physiques sont :

$$d_{11} = 0,883 \qquad n_D^{11} = 1,44235$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 55,17. — Calculé : 54,812

Diméthyl-2-6 Octène-2 Ol-6
ou : *Ethyl-méthylhepténol.*

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \quad C = CH^2-CH^2-CH^2-C(OH)-CH^2-CH^3 \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{matrix}$$

L'action de la méthylhepténone sur l'éthylbromure de magnésium conduit à cet alcool. Après avoir chassé l'éther, on recueille dans une première rectification ce qui passe entre 93-96° sous 16 mm. Une nouvelle distillation donne l'alcool pur bouillant à 92°,5 sous 13 mm.

J'ai déterminé en outre : $Eb_{736} = 197°$, sans décomposition.

Le rendement en alcool pur atteint 82 0/0, soit un rendement presque double de celui obtenu par Enklaar (1).

Le diméthyl-2.6 octène-2 ol-6 est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible, mais agréable, rappelant le thym.

Analyse. — Matière : 0,1715 ; CO^2, 0,4820; H^2O, 0,1988. — Trouvé : C 0/0 76,66; H 0/0, 12,88. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: 76.92; 12.82.

$$n_D^{15} = 1,45658, \; d_{17} = 0,8572.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 49,53. — Calculé : 49,258.

Éther acétique. — Je l'ai obtenu en chauffant ce décénol avec l'anhydride acétique en excès, pendant 6 heures au bain d'huile à 140-150°. L'éthérification est accompagnée d'une faible déshydra-

(1) *R. tr. ch. P.-B.*, 1908, p. 415.

tation et la séparation de l'hydrocarbure engendré est facile en raison de la différence des points d'ébullition.

Cet acétate est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce et agréable de fleurs.

Il bout à 105-107° sous 18 mm. Redistillé à nouveau, il passe intégralement à 214° sous 738 mm. sans décomposition.

L'analyse montre que l'éthérification de l'alcool est complète.

Analyse. — Matière : 0,1970 ; CO^2, 0,5244 ; H^2O, 0,2001. — Trouvé : C 0/0, 72,59 ; H 0/0, 11,23. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$: 72.72, 11.11.

$d_{12} = 0,8841$, $n_D^{15} = 1,44606$.

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 59,73. — Calculé : 59,415.

Éther bromhydrique. — Eu vue de préparer l'éther bromhydrique de cet alcool sans toucher à la liaison éthylénique j'ai utilisé la méthode signalée par Norris (1) et qui consiste à distiller l'alcool avec la solution aqueuse, à point d'ébullition fixe, d'un acide halogéné. La méthode dans le cas des méthylhepténols tertiaires ne m'a pas donné de bons résultats. Ainsi, avec le diméthyl octénol j'ai séparé une huile d'odeur irritante et qui perd constamment de l'acide bromhydrique à l'air. En diminuant la durée du chauffage, l'huile obtenue était légèrement colorée en rose et d'odeur fruitée agréable (2), mais en aucun cas, on n'a obtenu un produit défini. Un traitement à la pyridine a permis de passer à l'hydrocarbure éthylénique correspondant.

Diméthyl-2.6 Nonène-2 Ol-6
ou : *Propyl-méthylhepténol.*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}}-CH^2-CH^2-CH^3$$

Il résulte de l'action de la méthylhepténone sur le bromure de propyl magnésium.

A la rectification, on isole, à 102-103° sous 13 mm., l'alcool pur, avec un rendement de 85 0/0, si l'on évite de porter l'éther à l'ébullition pendant la formation du magnésien, comme l'a indiqué Leroide (3), pour ne pas produire des quantités importantes de propane et de propylène.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur rappelant faiblement la méthylhepténone.

L'acide sulfurique concentré, à froid, le colore en rouge. Si l'on

(1) *Am. chem. Journ.*, 1907, t. 38, p. 627.

(2) Verley signale que les acides halogénés donnent déjà avec la méthylhepténone des odeurs fruitées de framboise. On peut se demander si l'odeur ne serait pas due ici à la même cause, la cétone résultant dans ce cas d'une coupure partielle de l'alcool sous l'influence de l'hydracide.

(3) *Thèse doctorat*, Paris, 1921.

chauffe, même légèrement, on perçoit l'odeur de l'anhydride sulfureux, indice d'une décomposition profonde.

Analyse. — Matière : 0,1677; CO^2, 0,4777; H^2O, 0,1891. — Trouvé : C 0/0, 77,68; H 0/0, 12,53. — Calculé pour $C^{11}H^{22}O$: 77,64, 12,94.

$$d_{11} = 0,8592, \quad n_D^{11} = 1,45727.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 53,92. — Calculé : 53,861.

Helferich et Gehrke (1) qui ont préparé cet alcool dans le même temps, lui attribuent un point d'ébullition sensiblement différent. Cependant, les autres constantes montrent qu'il s'agit bien du même corps. Voici en regard leurs constantes et les miennes :

	Points d'ébullition	Densité	Indice	Réfract. moléculaire	
				Trouvé	Calculé
Helferich et Gehrke..	$Eb_{10} = 112\text{-}113^\circ$	$d_4^{18} = 0,8445$	$n_D^{18} = 1,4500$	54,17	54,05
Escourrou..	$Eb_{13} = 102\text{-}103^\circ$	$d_{11} = 0,8592$	$n_D^{11} = 1,45727$	53,92	53,861 (2)

Ether acétique. — Il ne se fait qu'incomplètement par chauffage de l'alcool avec un excès d'anhydride acétique; il faut ajouter un peu d'acétate de soude fondu et chauffer à 170° pendant neuf heures.

Il se présente alors sous forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, citronnée, bouillant à 112-113° sous 13 mm.

Le rendement est assez faible, et, outre un peu d'alcool non éthérifié, on sépare une petite quantité de méthylhepténone souillée par des produits acétiques et qui résulte d'une réaction de coupure sur laquelle nous reviendrons.

Analyse. — Matière : $0^{gr},2230$; CO^2, 0,6048; H^2O, 0,2998.
Trouvé : C 0/0, 73,97; H 0/0, 1494. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^2$: C 0/0, 73,58; H 0/0, 15,09.

$$d_{10} = 0,8863 \quad n_D^{10} = 1,45247.$$

Réfraction moléculaire — Trouvé : 64,59. — Calculé : 64,015.

Triméthyl-2.6.7 Octène-2 Ol-6
ou : *Isopropyl méthylhepténol.*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}}{-}CH \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

La condensation du magnésien du bromure d'isopropyle avec la méthylhepténone donne après traitement habituel un produit coloré

(1) *D. ch. G.*, 1921, p. 2640.
(2) Toutes les réfractions moléculaires indiquées dans ce mémoire ont été calculées avec les incréments de Conrady.

en rouge orangé qui rectifié dans le vide, à la colonne, sous 12 mm., fournit l'alcool sensiblement pur passant à 97-99°. Vers 60-70° on retrouve de la méthylheptènone.

Si on essaie de rectifier à nouveau l'alcool, même dans le vide, on constate une coupure en méthylheptènone et propane sur laquelle nous reviendrons au chapitre suivant : par suite de cette réaction de dédoublement, le rendement en alcool est très faible.

Le triméthyl-2.6.7 octène-2 ol-6 bout à 97-98° sous 12 mm. C'est un liquide mobile, d'odeur fraîche et agréable de thym.

Analyse.—Matière : 0gr,2290; CO^2, 0,6497 ; H^2O, 0,2603, d'où en centièmes : Trouvé : C 0/0, 77,38; H 0/0, 12,63. — Calculé pour $C^{11}H^{22}O$: C 0/0, 77,64; H 0/0, 12,94.

$$d_{10} = 0{,}8717 \quad n_D^{1,05} = 1{,}46295.$$

Réfraction moléculaire — Trouvé : 53.72. — Calculé : 53.861.

Diméthyl-2.6 Décène-2 Ol-6
ou : *Butyl méthylhepténol.*

$$\begin{array}{l} CH^3 \searrow \\ \quad\quad > C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}}{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \\ CH^3 \nearrow \end{array}$$

L'action de la méthylheptènone naturelle sur le magnésien du bromure de butyle normal conduit à ce nouvel alcool.

A la distillation je l'ai isolé à 95-96° sous 5 mm.

Sous 12 mm. il bout à 119°, mais il vaut mieux le distiller sous un meilleur vide. Le rendement dépasse 65 0/0.

Analyse. — Matière : 0gr,2019; CO^2, 0,5782; H^2O, 0,2381. — Trouvé : C 0/0, 78,10; H 0/0, 13,10. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O$: C 0/0, 78,26; H 0/0, 13,04.

Ce diméthyl décénol se présente comme un liquide incolore, d'odeur légèrement piquante, peu agréable.

Avec l'acide sulfurique concentré, à froid, il donne la coloration rouge et l'on perçoit en même temps l'odeur de l'hydrocarbure cyclique que nous décrirons plus loin.

Il possède les constantes suivantes :

$$d_{10°,5} = 0{,}8603 \qquad n_D^{10} = 1{,}45997$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 58,1. — Calculé : 58,46.

Ether acétique. — L'éthérification est assez pénible, car elle est lente et s'accompagne du dédoublement de l'alcool.

Néanmoins, j'ai pu obtenir l'éther acétique en chauffant l'alcool à 150-160° pendant cinq heures avec un excès d'anhydride acétique.

Il constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur faible, bouillant à 122-123° sous 13 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,1846; CO^2, 0,5040; H^2O, 0,1900. — Trouvé :

C 0/0, 74,46; H 0/0, 11,43. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O^{2}$: C 0/0, 74,33; H 0/0, 11,50.

$$d_{10,5} = 0,8903 \quad n_D^{11} = 1,45177.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 68,45. — Calculé : 68,621.

Ces exemples d'éthérification montrent nettement que nous avons bien à faire aux carbinols prévus par la théorie.

Triméthyl-2.6.9 Décène-2 Ol-6
ou : *Isoamyl méthylhepténol.*

```
CH³\                                           /CH³
    >C=CH-CH²-CH²-C(OH)-CH²-CH²-CH<
CH³/               |                          \CH³
                  CH³
```

Il se forme par action de l'isoamylbromure de magnésium sur la méthylhepténone. On sépare, à 123-124° sous 14 mm. l'alcool attendu avec un rendement qui atteint 70 0/0 de la théorie.

C'est un liquide incolore, pas très mobile, d'odeur assez douce.

Analyse. — Matière : 0gr,1930; CO^{2}, 0,5562; $H^{2}O$, 0,2266. — Trouvé : C 0/0, 78,61; H 0/0, 13,05. — Calculé pour $C^{13}H^{26}O$: C 0/0 78,78; H 0/0, 13,13.

$$d_{11} = 0,8566 \quad n_D^{10,5}\ 1,45657.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 62,91. — Calculé, 63,067.

L'éthérification par l'anhydride acétique est faible et le voisinage des points d'ébullition de l'alcool et de son éther ne permet pas la séparation de ce dernier à l'état de pureté.

En chauffant l'alcool trente heures à 170° avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, il ne s'est formé que l'hydrocarbure de déshydratation. Même en appliquant la technique de Freundler (1) qui dans bien des cas a donné de meilleurs résultats, et qui consiste à introduire l'alcool dans un mélange de pyridine et de chlorure d'acétyle, on n'a abouti qu'à un échec.

Série aromatique.

Phényl-6 Méthyl-2 Heptène-2 Ol-6
ou : *Phényl méthylhepténol.*

```
CH³\
    >C=CH-CH²-CH²-C(OH)-CH³
CH³/                |
                   C⁶H⁵
```

Obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle.

On l'isole avec un rendement de 55 0/0. Il bout à 155-156° sous

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1904, p. 616.

19 mm. A 140°, on trouve un peu de diphényle, qui cristallise aussitôt et fond à 70°.

En présence d'une trace d'acidité acétique, le méthylphénylhepténol se déshydrate partiellement en donnant l'hydrocarbure qu'il n'est pas possible de séparer complètement par distillation fractionnée.

Cette grande facilité de déshydratation semble montrer l'influence du radical aromatique directement soudé au carbone tétrasubstitué. M. Grignard avait déjà signalé qu'en préparant le phénylméthylcarbinol (1)

$$C^6H^5\text{-}C(OH)\text{-}CH^3$$
$$|$$
$$CH^3$$

par action de l'acétophénone sur le méthyliodure de magnésium, il obtenait un mélange d'alcool et de phénylméthoéthène.

Le phénylméthylhepténol se présente comme un liquide assez visqueux, presque incolore, d'odeur faiblement aromatique.

Il ne cristallise pas, même refroidi dans un mélange réfrigérant à — 15°. Par l'acide sulfurique concentré, il donne un précipité et une coloration rouge vif. Il y a intérêt à le distiller sous un bon vide; il se déshydrate presque complètement si on essaie de le rectifier à la pression ordinaire.

Analyse. — Matière, 0gr,1292; CO^2, 0,3900; H^2O, 0,1128. — Trouvé : C 0/0, 82,32; H 0/0, 9,70. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C 0/0, 82,35; H 0/0, 9,80.

$d_{16} = 0,9679$ $n_D^{13} = 1,52316$.

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 64,40. — Calculé, 64,383.

C'est en vain que nous avons tenté l'éthérification de cet alcool : l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle avec ou sans pyridine n'ont donné, dans tous les cas, que le produit de déshydratation ; le méthyl-2 phényl-6 heptadiène-2.6.

Benzyl-6 Méthyl-2 Heptène-2 Ol-6
ou : *Benzyl méthylhepténol*.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C = CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}}\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Le magnésien du chlorure de benzyle a été préparé suivant les indications de Klages et Heilmann (2) pour obtenir une solution claire comme avec les autres éthers halogénés.

La combinaison de la méthylhepténone avec le chlorure de benzylmagnésium n'est pas très violente. On isole :

1° au-dessous de 80° sous 12 mm. de la méthylhepténone.

2° de 130 à 140° sous 6 mm. du dibenzyle impur, qui, rectifié à

(1) Thèse doctorat, Lyon, 1901.
(2) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1447.

nouveau, passe à 127-132°; il se prend aussitôt en masse et les cristaux purifiés entre des doubles de papier filtre fondent à 51°; il a été caractérisé, en outre, par son point d'ébullition et son analyse.

3° à 146-147° sous 7 mm., on isole un produit qui réagit nettement sur un magnésien, indice de la présence d'une fonction active. C'est le méthylbenzylhepténol avec un rendement de 45 0/0. Le rendement serait meilleur s'il n'était pas nécessaire de procéder à toute une série de rectifications pour enlever le dibenzyle. Il constitue un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune, d'odeur agréable, très douce et légèrement citronnée.

Sous 10 mm. il bout à 153-154°.

Analyse. — Matière : 0gr,2152; CO^2, 0,6517; H^2O, 0,1946. — Trouvé : C 0/0, 82,60; H 0/0, 10,05. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O$: C 0/0, 82,57; H 0/0, 10.09.

Refroidi à — 5°, il ne cristallise pas.

L'essai à la perle de cuivre montre qu'il contient encore une trace de produit chloré dont il est facile de le débarrasser en le chauffant avec un peu de potasse alcoolique.

$$d_{10,5} = 0,9654 \qquad n_D^{10} = 1,52632$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 69.34. — Calculé : 68,986

Bien que les résultats de l'analyse concordent absolument avec la théorie, j'ai reconnu que cet alcool est très légèrement souillé par une substance qui possède le même point d'ébullition. Pour isoler cette impureté, j'ai déshydraté l'alcool de façon à le transformer en hydrocarbure bouillant plus bas. J'ai alors séparé à 130° sous 4 mm. un corps qui a cristallisé aussitôt. Purifié, il fond à 115°.

Il répond à la formule : $C^{14}H^{12}$.

Analyse. — Matière : 0gr,0542 ; CO^2, 0,1850; H^2O, 0,0336. — Trouvé : C 0/0, 93,08; H 0/0, 6,88. — Calculé pour $C^{14}H^{12}$: C 0/0, 93,30; H 0/0, 6,70.

C'est du stilbène : $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$.

Vraisemblablement le magnésium réagissant à la façon du sodium dans la réaction de Fittig, sur le chlorure de benzyle, a provoqué sa formation. Comme il absorbe le brome en solution chloroformique en quantité sensiblement théorique, il ne doit pas y avoir de dicrésyle, dont la présence se manifesterait d'ailleurs par une dépression dans le point de fusion.

Si on essaie de distiller le méthylbenzylhepténol à la pression ordinaire, il se décompose et l'identification des corps qui prennent ainsi naissance sera décrite au chapitre suivant.

Il ne nous a pas été possible de préparer l'éther acétique de cet alcool.

Il a résisté à l'anhydride acétique six heures à 160°, mais il ne s'est pas déshydraté.

Par la méthode Bertram, c'est-à-dire en le chauffant avec deux

parties d'acide acétique et 0,1 d'acide sulfurique à 50 0/0 vers 130° pendant douze heures, on a constaté une coupure de la molécule; une faible partie de l'alcool était encore inaltérée.

Suivant alors la technique indiquée par Houben (1), on a transformé l'alcool en dérivé magnésien de la forme R.Mg.X et on a fait réagir sur cette combinaison un excès de chlorure d'acétyle. L'éthérification n'a pas eu lieu et on a provoqué une déshydratation partielle de l'alcool.

Méthylhepténone naturelle sur bromures :	Alcools tertiaires éthyléniques		
	Points d'ébullition	Densités	Indices
Méthyl Mg	$Eb_{13} = 77–78°$ $Eb_{740} = 173–175°$	$d_{10°,5} = 0,8564$	$n_D^{10} = 1,45197$
Ethyl Mg.........	$Eb_{13} = 92,5–93°$ $Eb_{736} = 197°$	$d_{17} = 0,8572$	$n_D^{15} = 1,45658$
Propyl Mg........	$Eb_{13} = 102–103°$	$d_{11} = 0,8592$	$n_D^{11} = 1,45727$
Isopropyl Mg.....	$Eb_{12} = 97–98°$	$d_{10} = 0,8717$	$n_D^{10} = 1,46295$
Butyl Mg.........	$Eb_5 = 95–96°$ $Eb_{12} = 119°$ $Eb_{13} = 120–121°$	$d_{10°,5} = 0,8603$	$n_D^{10} = 1,45997$
Isoamyl Mg	$Eb_{14} = 123–124°$	$d_{11} = 0,8566$	$n_D^{10°,5} = 1,45657$
Phényl Mg	$Eb_{19} = 155–156°$ $Eb_{11} = 144–145°$	$d_{10} = 0,9679$	$n_D^{12°,5} = 1,52316$
Benzyl Mg........	$Eb_7 = 146–147°$ $Eb_{18} = 153–154°$	$d_{10°,5} = 0,9654$	$n_D^{10} = 1,52632$

III. — Sur une réaction de coupure des alcools précédents.

Nous avons signalé (2) que si l'on essaie de distiller le triméthyl-2.6.7 octène-2 ol-6, même dans le vide, on ne retrouve que 25 0/0 de l'alcool non transformé, mais il passe, vers 65-66° sous 14 mm., un liquide d'odeur d'acétate d'amyle; la combinaison cristallisée qu'il donne avec le bisulfite de sodium, son point d'ébullition, son indice de réfraction, son analyse, nous ont permis de l'identifier : c'est de la méthylhepténone. Il faut donc admettre un dédouble-

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1736.
(2) V. Grignard et R. Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1922, p. 391.

ment en méthylhepténone et propane :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C = CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CO}} \vdots H-CH \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Pour donner une nouvelle preuve en faveur de ce dédoublement il fallait caractériser le second produit prenant naissance; avec l'alcool précité, il n'était pas aisé de mettre en évidence la formation de propane. Aussi avons-nous choisi le cas du benzylméthylhepténol :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C = CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CO}} | H-CH^2-C^6H^5$$

Distillé à la pression ordinaire, il se décompose, en effet, et il passe vers 95° un mélange d'eau et de toluène résultant d'une déshydratation et d'une coupure simultanées.

En séchant sur de la potasse on a pu séparer 2 à 3 grammes de toluène qui, rectifié deux fois sur du sodium, distillait à 110-112°. Par nitration on a eu un dérivé dinitré fondant à 68° (au lieu de 70°) après plusieurs cristallisations dans l'éther.

Cette coupure semble donc nettement établie.

Jusqu'à présent, dans le cas d'alcools tertiaires à fonction simple on n'avait indiqué surtout qu'une réaction de déshydratation. Cependant, certains auteurs ont signalé un dédoublement analogue dans quelques cas particuliers.

On connaît déjà l'exemple de l'acide ricinoléique (1),

$$CH^3-(CH^2)^5-CHO \vdots H-CH^2-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H$$

qui distillé dans le vide se dédouble en œnanthol et acide undécylénique, mais, outre qu'il s'agit d'une fonction alcool secondaire, la fonction acide, bien qu'à l'extrémité de la chaîne, a peut-être une influence qui n'est pas négligeable.

Pour le cas d'acides alcools, on a montré (2), de même, que l'acide diatérébique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CO \vdots H-\underset{\displaystyle CH^2-COOH}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

ou son olide, l'acide térébique, chauffé à 160° avec l'eau de baryte se dédouble en acétone et acide succinique.

MM. Barbier et Locquin (3) ont rencontré, eux aussi, un phénomène identique, dans leur étude sur les acides paraconiques.

Ainsi, la saponification du produit résultant de la condensation

(1) *Chem. Centralblatt*, 1901, t. 1, p. 612.
(2) Prost, *Ann. Chem.*, 1884, t. 226, p. 363.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1911, p. 717.

de l'isobutylbromure du magnésium avec l'acétylpyrotartrate de méthyle :

$$\begin{matrix} & & CH^3\diagdown & & \diagup CH^3 \\ CH^3\diagdown & & & CO \vdots H-C\!\!-COOCH^3 & \\ & CH-CH^2\diagup & & & \diagdown CH^2-COOCH^3 \\ CH^3\diagup & & & & \end{matrix}$$

leur a permis d'isoler de la méthylisobutylcétone et de l'acide pyrotartrique ; l'action du phénylbromure de magnésium conduit à des résultats analogues, mais on sépare alors de la méthylphénylcétone.

Kalichef (1) en faisant réagir les iodures organo-magnésiens sur les éthers-sels des acides maloniques substitués, d'après la réaction de Grignard-Valeur, a constaté, sans s'y arrêter davantage d'ailleurs, la formation d'acétone dans la préparation de l'éther de l'acide hydroxytétraméthyl-lactique :

$$(CH^3)^2-CO \vdots H-C(CH^3)^2-CO^2-C^2H^5$$

Plus récemment, Ch. Courtot (2) a noté la formation d'un peu d'acétone et d'indène dans la préparation du diméthyl-benzofulvanol :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} CH \\ \| \\ CH \end{cases} \\ \diagdown\;\diagup \\ CH \\ | \\ \cdots\cdots \\ CO \\ \diagup\;\diagdown \\ CH^3 \quad CH^3 \end{matrix}$$

Grignard et Chambret (3) ont également étudié la stabilité de quelques types d'alcool tertiaires, qui donnent un peu de coupure cétonique. Ainsi, le méthyl phénylallylcarbinol :

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO & \vdots & H-CH^2-CH=CH^2 \\ | & & \\ CH^3 & & \end{matrix}$$

fournit un peu d'acétophénone.

Leroide (4) a signalé que l'action du chlorure de propylmagnésium sur l'$\alpha.\alpha$-diméthylmalonate d'éthyle donne surtout des produits de coupure. Il est probable qu'il s'agit d'un dédoublement analogue du glycol bi-secondaire pendant la distillation ; il y aurait alors intérêt à rectifier sous un meilleur vide.

(1) *J. Soc. phys. chim. R.*, 1911, t. 46, p. 427-433.
(2) Thèse doctorat, Nancy, 1915.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1924, p. 1079.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1922, p. 235.

Mme Ramart-Lucas (1) a observé, en outre, sous l'influence de la chaleur seule, une scission des alcools du type :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C(OH)(R_4)\!-\!C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!CH + CO\!<\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ R_4 \end{matrix}$$

Ceci montre que l'instabilité du radical qui se détache peut être conditionnée simplement par son degré de substitution.

Nous avons constaté une coupure pour le diméthylnonénol, le triméthyloctènol, le diméthyldécénol, le triméthyldécénol et le benzylméthylhepténol à des degrés différents suivant le poids du radical soudé au carbone fonctionnel. Son intensité croît avec le poids de ce radical.

Le degré de substitution de l'atome de carbone voisin du groupe fonctionnel semble fortement intervenir. Ainsi, en l'absence de catalyseur et dans le vide le dédoublement atteint déjà 75 0/0 dans le cas de l'isopropylméthylhepténol ; l'on peut prévoir qu'il serait plus important encore avec les dérivés du butyle tertiaire, et il est permis de supposer qu'un corps de formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C(OH)(CH^3){-}C(CH^3)\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

résultant de l'action du magnésien du bromure de butyle tertiaire sur la méthylhepténone aurait une instabilité telle qu'il serait très difficile, sinon impossible de l'isoler.

Ce dédoublement explique des diminutions de rendement dans les transformations ultérieures de ces alcools : éthérification, déshydratation, cyclysation.

L'alcool phénylé se déshydrate sans coupure.

Afin de voir dans quelle mesure pouvait être généralisée cette réaction, on a essayé de caractériser la méthylisoamylcétone qui semblait prendre naissance dans la préparation du méthylisoamylcarbinol de M. Grignard obtenu par l'acétate d'éthyle et l'isoamylbromure de magnésium. Outre de l'alcool éthylique, on a bien isolé, après plusieurs rectifications, vers 140° une fraction d'odeur cétonique qui aurait pu être la cétone cherchée (Eb = 144°), mais elle ne donnait ni l'iodoforme, ni la réaction de Legal, ni celle de Denigés. En la traitant par la potasse alcoolique, il y a eu échauffement sensible et disparition totale de l'odeur; en additionnant d'eau et distillant, les premières fractions avaient l'odeur caractéristique de l'alcool amylique. Il s'agissait donc d'acétate d'amyle (Eb = 138°) dont la présence n'avait pas, jusqu'à présent, été signalée.

Mais, si l'on distille ce méthyldiisoamylcarbinol avec une trace

(1) *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 30, p. 429.

d'acide sulfurique on peut séparer vers 140° un liquide qui, traité par la soude et l'iode en excès, donne un peu d'iodoforme. L'alcool pur ne fournissant pas cette réaction, on peut admettre qu'elle est caractéristique de la cétone engendrée.

Il résulte de là que le méthyldiisoamylcarbinol, alcool tertiaire saturé, ne se dédouble pas par simple distillation sous un mauvais vide, mais, la méthylisoamylcétone se forme nettement, quoique peu abondante, sous l'action d'une légère acidité sulfurique.

La présence d'une double liaison dans la molécule semble donc singulièrement favoriser la coupure.

D'ailleurs, les alcools obtenus par hydrogénation des méthylhepténols substitués ne présentent plus qu'à un degré bien moindre cette aptitude au dédoublement : même à distance, l'influence de la liaison éthylénique est manifeste.

Cette réaction est susceptible d'être catalysée : des traces d'acide sulfurique, par exemple, ou même de solutions alcalines, la favorisent.

Nous avons retrouvé ce dédoublement dans l'hydrogénation catalytique de ces alcools au noir de platine et isolé suivant l'activité du catalyseur de la méthylhepténone ou du méthylheptanol. La catalyse sur le nickel ne le provoquant pas, il semble y avoir là une propriété spécifique du platine.

Par analogie avec les aldols qui se coupent en régénérant leurs constituants, nous avons appelé ce dédoublement dans le cas d'alcools tertiaires qui donnent ainsi naissance à une cétone : le « *dédoublement cétonique* ».

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie Générale.)

N° 107. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique. III. Étude des o-cyclohexylcyclohexanols (1); par MM. G. VAVON, ANZIANI et HERYNK.

(31.5.1926.)

Poursuivant l'étude de la méthode donnée par l'un de nous pour déterminer l'isomérie *cis-trans* des corps cycliques (2) nous avons cherché à l'appliquer aux cyclohexylcyclohexanols ; le radical cyclohexyle, par suite de son grand encombrement, doit apporter un empêchement stérique très marqué et les réactions des dérivés *cis* doivent être beaucoup plus lentes que celles des dérivés *trans*.

Ces prévisions se trouvent confirmées par l'expérience (2).

Les orthocyclohexylcyclohexanols ont été étudiés par différents auteurs; les constantes physiques données sont peu concordantes.

Wallach, par hydrogénation totale de l'orthocyclohexylidènecyclohexanone, obtient d'abord un cyclohexylcyclohexanol fondant

(1) Les résultats de cette étude ont été exposés à la Société chimique, section de Nancy, *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 1125.

(2) G. VAVON, *Bull.* (4), 1926, t. **39**, p. 666.

à 30-31° et bouillant à 265-270° (1). Plus tard par réduction à l'aide du sodium et de l'alcool de l'*o*-cyclohexylcyclohexanone ou par hydrogénation catalytique de l'*o*-cyclohexylidènecyclohexanol il obtient un alcool fondant à 42° bouillant à 264° et dont la phényluréthane fond à 117° (2).

M. Guerbet (3) retire des produits de condensation du cyclohexanol sous l'action de la potasse un *o*-cyclohexylcyclohexanol liquide bouillant à 178-180° sous 55 mm.

V. Braün, Grüber et Kirschbaum (4) par hydrogénation sous pression à l'aide du nickel de de l'orthophénylphénol, obtiennent un *o*-cyclohexylcyclohexanol liquide bouillant à 134-135° sous 12 mm. et dont la phényluréthane fond vers 113-115°. Les auteurs considèrent ce produit comme un mélange des 2 alcools *cis* et *trans*.

L'hydrogénation au nickel de l'orthocyclohexylphénol donne à Schrauth et Görig (5) un orthocyclohexylcyclohexanol bouillant à 273-274° sous 750 mm.

Dans une étude récente de cette question M. Bedos (6) arrive aux conclusions suivantes :

1° L'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur l'oxyde de cyclohexène fournit un seul des o-cyclohexylcyclohexanols prévus par la théorie; celui-ci bout vers 131-136° sous 13 mm., sa phényluréthane fond à 122°; son mode d'obtention conduit à lui donner la constitution *cis* ;

2° La condensation du cyclohexanol en présence de potasse conduit uniquement à l'isomère *trans* $Eb_{13} = 136\text{-}138°$ dont la phényluréthane fond à 114°;

3° Les modes d'obtention du cyclohexylcyclohexanol comprenant une hydrogénation fournissent des mélanges des deux isomères.

Les constantes physiques données par les précédents auteurs pour les o-cyclohexylcyclohexanols et leurs dérivés diffèrent entre elles et diffèrent aussi de celles que nous avons trouvées.

Ceci montre combien un tel sujet est délicat et combien il est difficile d'obtenir ces isomères à l'état de pureté.

Peut-être aussi chacun de ces isomères existe-t-il sous plusieurs formes dues au fait que le cycle du cyclohexane ne serait pas plan; cette hypothèse paraît assez vraisemblable étant donné que le dicyclohexyle, d'après Schrauth et Görig, existe sous 3 formes différentes ayant comme point d'ébullition : 219°,5-221°,5 — 227-228° — 235-237° (7).

Nous avons préparé les 2 alcools par hydrogénation de l'*o*-cyclohexylcyclohexanone, le *cis* en employant le platine, le *trans* en employant le sodium et l'alcool.

(1) WALLACH, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 70.
(2) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **381**, p. 95.
(3) GUERBET, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1156.
(4) V. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 3664.
(5) SCHRAUTH, GÖRIG, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1905.
(6) M. BEDOS, Thèse de doctorat, Montpellier 1925, *Bull.* (4), 1926, t. **39**, p. 473.
(7) SCHRAUTH et GÖRIG, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1903.

Chaque alcool a été régénéré de son phtalate acide et de son succinate acide, chacun de ces éthers étant purifié par *saponification* et cristallisation fractionnées jusqu'à point de fusion constant. *La grande différence qui existe entre les vitesses de saponification des éthers* cis *et* trans *fournit un moyen efficace pour séparer ces 2 alcools et contrôler leur pureté.*

Nous donnerons successivement :

1° La préparation de l'*o*-cyclohexylcyclohexanone ;

2° La préparation de l'*o*-cyclohexylcyclohexanol *cis* et de ses dérivés ;

3° La préparation de l'*o*-cyclohexylcyclohexanol *trans* et de ses dérivés ;

4° Les vitesses de réaction comparées dans les 2 séries.

Orthocyclohexylcyclohexanone.

Nous avons préparé cette cétone par hydrogénation au noir de platine de la cyclohexylidène-cyclohexanone obtenue elle-même par la méthode de MM. Godchot et Taboury en condensant la cyclohexanone en présence d'hydrure de calcium.

La cétone éthylénique ainsi préparée distillait à 130-131° sous 9 mm. et à 273 (cor.) sous 740 mm. (*a*).

Elle s'hydrogène facilement par le noir de platine en milieu alcoolique ou éthéré en donnant la cyclohexylcyclohexanone : ainsi 35 gr. de cyclohexylidène-cyclohexanone dissous dans 50 cc. d'éther en présence de 2 gr. de platine ont fixé 4l,6 d'hydrogène en 35 minutes. La réaction s'arrête pratiquement après fixation d'une molécule d'hydrogène, la cétone saturée n'étant hydrogénée que très lentement dans l'éther ou l'alcool.

Le produit d'hydrogénation distille à 126-127° sous 9 mm. Il donne une oxime fondant à 100° (Wallach 100°, Guerbet 102°, Braun et Ritter 100°).

Orthocyclohexylcyclohexanol cis.

Cet alcool a été préparé par hydrogénation au noir de platine de la cyclohexylcyclohexanone en milieu acétique. La réaction se fait facilement : voici 4 opérations successives faites dans un même jour avec 3 gr. de platine, le platine étant après chaque opération lavé à l'éther, exposé à l'air pendant une 1/2 heure et porté à

(*a*) On trouve pour le point de fusion de la semicarbazone de cette cétone des nombres très variables selon les auteurs : 178-181° Wallach, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 2955 ; 175-177° Mannich, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 158 ; 210-212° Haller et Bauer, *C.R.*, 1911, t. **152**, p. 557 ; 191° Braun et Ritter, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 3799.

En réalité cette semicarbazone se décompose en partie avant la fusion ; en chauffant lentement au bain à acide sulfurique nous avons trouvé 178-180°, en chauffant plus vite 189-191° et au bain de mercure 214°.

l'étuve à 160° pendant quelques minutes. La cétone était dissoute dans 4 fois son poids d'acide acétique :

	Poids de cétone	Volume fixé	Temps
	gr	lit	
I..............	18	2,2	9 minutes
II..............	18	2,1	6 —
III..............	36	4,5	20 —
IV..............	54	6,4	2 heures

L'alcool formé distille à 130-131° sous 10 mm. et se prend en masse par refroidissement.

Le produit brut fond entre 46 et 48°, par 2 cristallisations dans l'alcool à 80 0/0 on élève le point de fusion à 60° point qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations.

Cet alcool cristallisé de sa solution toluénique se présente en gros cristaux solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène.

Combustion. — Subst., 0,2215; H^2O, 0,2501; CO^2, 0,646; H, 12,5; C, 79,5. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12.1; C 0/0, 79.1.

Succinate acide cis.

Cet éther a été préparé par action directe de l'anhydride succinique sur l'alcool dissous dans son poids de toluène. On maintient à l'ébullition pendant une quinzaine d'heures, on dissout le produit dans la soude étendue; on extrait à l'éther de pétrole l'alcool n'ayant pas réagi et de la solution aqueuse, on précipite par l'acide chlorhydrique un mélange de succinate acide et d'acide succinique.

Par une série de cristallisations dans l'acide acétique aqueux (70 0/0) dans l'alcool aqueux (70 0/0) et dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole on arrive finalement à un point de fusion constant de 114-114°,5.

Une saponification partielle de 50 0/0 du produit laisse un éther résiduel présentant ce même point de fusion.

Une partie de ce succinate à 15° est soluble dans 12 parties d'éther, 12 parties de benzène, 11 parties d'alcool à 95°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,400; NaOH $n/10$ 14 cm. d'où PM = 285. — Calculé pour $C^{16}H^{26}O^4$: 282.

Par saponification ce succinate redonne l'alcool fondant à 60°.

Phtalate acide cis.

Nous l'avons préparé par action de l'anhydride phtalique sur l'alcool ou son dérivé sodé. Dans les 2 cas on opère dans le toluène à l'ébullition, pendant 2 heures avec le dérivé sodé, 15 heures avec l'alcool.

On dissout le produit formé dans la soude étendue, on extrait à l'éther de pétrole les produits neutres, on précipite par l'acide chlorhydrique et on traite le précipité par le chloroforme qui dissout seulement le phtalate. Par évaporation du chloroforme on

a un phtalate qui, après 4 à 5 cristallisations dans l'acide acétique aqueux puis l'alcool aqueux, fond à 126-127°.

Ce point de fusion ne change plus ni par de nouvelles cristallisations dans l'acide acétique ou l'alcool, ni par une saponification partielle de 25 0/0.

Toutefois en essayant une cristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole, nous avons obtenu un corps fondant non plus à 126-127° mais à 112-113°. La fusion se fait franchement mais laisse un liquide trouble qui ne devient clair qu'à 127°.

Le phtalate 112-113° recristallisé dans l'alcool aqueux en présence d'un germe 126-127° donne le phtalate 126-127°.

Inversement le phtalate 126-127° dissous dans l'alcool aqueux se transforme en phtalate 112-113° en présence de germes de ce dernier. Ce sont donc là 2 formes cristallines à points de fusion différents du même individu chimique.

La solubilité de ce phtalate à 15° est de 1 partie dans 1,4 d'éther, 2,2 d'alcool, 4 de benzène (solubilités déterminées sur le phtalate 126-127°).

Poids moléculaire. — Phtalate 126-127, 0gr,5996; NaOH $n/10$, 18.1; PM = 331; phtalate 112,113, 0,6006; NaOH $n/10$, 18; PM = 334. — Calculé pour $C^{20}H^{26}O^{4}$: 330.

Phényluréthane cis.

On chauffe l'alcool avec son poids d'isocyanate de phényle au B.-M. pendant une 1/2 heure. Après lavage à l'éther de pétrole et cristallisation dans l'alcool absolu on a une phényluréthane fondant à 148°.

Une cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole ne change pas ce point de fusion.

Dosage d'azote. — Poids de substance, 0gr,1934; volume d'azote, 7,8 à 16°; Pression, 750,2 à 17°. — Trouvé : N 0/0, 4.60. — Calculé pour $C^{19}H^{27}O^{2}N$: 4.65.

Orthocyclohexylcyclohexanol trans.

Nous avons préparé ce corps en hydrogénant la cyclohexylcyclohexanone par le sodium et l'alcool *(a)*.

On dissout 30 gr. de cette cétone dans 200 gr. d'alcool absolu on porte à l'ébullition et on introduit peu à peu 25 gr. de sodium. La réaction terminée on traite par l'eau, extrait à l'éther de pétrole, chasse le solvant et distille sous vide.

On obtient une huile épaisse qui, peu à peu, cristallise en partie. Sa purification par cristallisation s'étant montrée difficile, nous avons préparé directement le succinate acide et le phtalate acide.

(*a*) On l'obtient également quand on chauffe le dérivé sodé de l'alcool *cis* à 210-220° pendant 10 heures, et aussi quand on hydrogène au noir de platine l'orthocyclohexylidène-cyclohexanol.

Succinate acide trans.

Il a été préparé et purifié comme son isomère. Il fond à 131°. Sa pureté se trouve vérifiée par le fait que, par saponification fractionnée il donne un alcool de tête identique à l'alcool de queue. Sa solubilité à 15° est de 1 partie dans 18 d'éther, 90 de benzène, 22 d'alcool à 95°.

Poids moléculaire. — Succinate, 0gr,4004; NaOH $n/10$, 14 cc.; PM = 286. — Calculé pour $C^{16}H^{26}O^4$: 282.

Phtalate acide trans.

La préparation du dérivé sodé de l'alcool trans *et l'action de l'anhydride phtalique sur ce dérivé sodé sont beaucoup plus faciles que dans le cas de l'alcool* cis ; les 2 réactions ont été faites ici dans l'éther anhydre à la température ordinaire.

Le phtalate ainsi obtenu, purifié comme son isomère fond à 123-124°.

Un mélange à parties égales de ce phtalate et de son isomère (F. 126-127°) fond à 90-96°.

La solubilité du phtalate *trans* est de 1 partie dans 1,2 d'éther, 3,3 d'alcool, 10 de benzène.

Poids moléculaire. — Phtalate, 0gr,497; NaOH $n/10$, 14.9; PM = 334. — Calculé pour $C^{20}H^{26}O^4$: 330.

L'alcool *trans* obtenu par saponification de son phtalate ou de son succinate fond à 53-54°.

Mélangé à parties égales avec son isomère il donne un produit fondant entre 30 et 38°.

Combustion. — Subst., 0gr,2377; H^2O, 0,265; CO^2, 0,6879; H, 12,4; C, 78,9. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O$: H 0/0, 12.1; C 0/0, 79.1.

Phényluréthane trans.

Cette phényluréthane préparée et purifiée comme son isomère fond à 132°.

Dosage d'azote. — Poids de substance, 0gr,2003; volume d'azote, 8cc,7 à 16°; pression, 746,7 à 18°. — Trouvé : N 0/0, 4.9. — Calculé pour $C^{19}H^{27}O^2N$: 4.65.

Éthérification comparée des orthocyclohexycyclohexanols cis et trans.

Nous avons comparé les 2 alcools *cis* et *trans* au point de vue de leur vitesse d'éthérification en employant l'acide acétique seul et l'acide acétique à 2 0/0 d'acide sulfurique. Les mélanges ont été faits à raison de 2 molécules d'acide pour 1 d'alcool et mis dans de petites ampoules maintenues à température constante, que l'on ouvrait et titrait à la soude au bout de temps variables.

Éthérification sans catalyseur (température 138-139°).

Alcool cis.

Mélange { 0,964 d'ac. acétique. 1,464 d'alcool.

Alcool trans.

Mélange { 0,903 d'ac. acétique. 1,37 d'alcool.

Temps en heures	Cis			Trans		
	Poids du mélange de l'ampoule	cc. de soude θ = 0,113	0/0 d'alcool éthérifié	Poids du mélange de l'ampoule	cc. de soude θ = 0,113	0/0 d'alcool éthérifié
0	0,3054	17,4	0	0,3804	21,5	0
2	0,4676	24,3	18	0,3776	18,5	26
5	0,3808	18,0	33	0,3880	16,8	45
8 30	0,3222	14,3	43	0,3684	14,7	57

Éthérification avec catalyseur (température 38°,5-39°).

Alcool cis.

Mélange { 1,057 d'ac. acétique à 2 0/0 de SO^4H^2. 1,572 d'alcool.

Alcool trans.

Mélange { 1,095 d'ac. acétique à 2 0/0 de SO^4H^2. 1,629 d'alcool.

Temps en heures	Cis			Trans		
	Poids du mélange de l'ampoule	cc. de soude θ = 0,110	0/0 d'alcool éthérifié	Poids du mélange de l'ampoule	cc. de soude θ = 0,110	0/0 d'alcool éthérifié
0	0,5396	34,8	0	0,2143	12,5	0
5	0,2334	13,3	7	0,2381	12,7	17
19	»	»	»	0,3809	17,15	44
29	0,2526	12,9	27	0,2336	10	52
88	0,3016	13,7	45	»	»	»

L'alcool cis *s'éthérifie donc plus lentement que l'alcool* trans et la différence est plus marquée quand on opère à basse température en présence d'acide sulfurique. Si l'on prend les temps correspondant à 45 0/0 d'alcool éthérifié à 138° (9 et 5 h.) et à 44 0/0 dans la deuxième expérience (86 et 19 h.) on voit que le rapport des vitesses est d'environ $\frac{9}{5} = 1,8$ et $\frac{86}{19} = 4,5$.

Comparaison des vitesses de saponification des éthers cis et trans.

On fait une solution de succinate acide ou de phtalate acide dans la soude à raison de 1 molécule d'éther pour 2 molécules de soude. On maintient à température constante et on suit la saponification en faisant des prélèvements de 5 cc. qu'on titre à l'acide sulfurique 1/20 normal en présence de phtaléine.

Succinates. — Solution décinormale dans l'eau ($t = 39°$) (1).

Temps en heures	Cis			Trans		
	cc. d'acide	0/0 saponifié	K (2)	cc. d'acide	0/0 saponifié	K
0	9,5	0	»	9,45	0	»
2	»	»	»	7,5	21	1,4
5	»	»	»	5,65	40	1,4
8	»	»	»	4,2	55	1,6
11	»	»	»	3,5	62	1,6
30	8,4	11,5	0,045	»	»	»
71	7,6	20	0,037	»	»	»
118	6,35	33	0,044	»	»	»
223	5,1	46	0,042	»	»	»

Succinates. — Solution décinormale dans l'alcool à 75 0/0 ($t = 39°$).

Temps en heures	Cis			Trans		
	cc. d'acide	0/0 saponifié	K	cc. d'acide	0/0 saponifié	K
0	9,55	0	»	9,5	0	»
3	»	»	»	7,1	25	1,18
6	»	»	»	5,7	40	1,17
9	»	»	»	4,6	51	1,24
50	7,8	18	0,047	1,55	84	1,08
202	5,65	41	0,036	»	»	»
344	4,05	57	0,041	»	»	»
512	3,35	64	0,038	»	»	»

(1) La température était constante à 1/2 degré près soit une approximation d'environ 5 0/0 sur la vitesse ce qui est largement suffisant étant donné l'ordre de grandeur de la différence des vitesses de saponification.

(2) Les valeurs de K sont calculées d'après la formule des réactions du 2e ordre $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ dans laquelle les temps sont exprimés en heures et les concentrations en molécules par litre.

La saponification du succinate cis *à 39° est donc environ 35 fois plus lente dans l'eau et 30 fois plus lente dans l'alcool à 75 0/0 que celle du succinate* trans.

Saponification des phtalates.

Des essais faits à 39° dans l'eau et dans l'alcool aqueux à 75 0/0 n'ont pas permis de comparaisons précises : au bout de 192 heures la quantité saponifiée pour le phtalate *cis* est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales tandis que le *trans* est saponifié à 26 0/0 dans l'eau et à 55 0/0 dans l'alcool aqueux.

Un essai fait à 68° avec une solution aqueuse 1/5 normale et qui fut interrompu par suite d'accident a donné :

Pour le cis.........	18 0/0	au bout de	96	heures
Pour le trans......	22	—	7	—
—	41	—	22	—
—	50	—	31	—
—	72	—	62	—
—	70	—	79	—

Une saponification à 100° sur une solution aqueuse $n/5$ a donné les résultats suivants :

Temps en heures	Cis			Trans		
	cc. d'acide	0/0 saponifié	K	cc. d'acide	0/0 saponifié	K
0	19	0	»	18,5	0	»
1	»	»	»	13,8	25	18
2	»	»	»	11,2	39	18
4	»	»	»	8	57	18
6	»	»	»	6,3	66	17
9	»	»	»	4,4	76	19
16	13,3	30	0,14	»	»	»
25	11,7	38	0,13	»	»	»
40	10,2	47	0,11	»	»	»

Ainsi le phtalate cis *se saponifie à 100° de 13 à 14 fois plus lentement que le phtalate* trans. Le rapport des vitesses d'éthérification est encore plus grand à plus basse température.

Le radical cyclohexyle cause donc un empêchement stérique considérable dans la saponification, ainsi que le laisse prévoir, l'encombrement qu'il apporte au voisinage immédiat de la fonction éther-sel.

En résumé :

1° L'hydrogénation de la cyclohexylcyclohexanone par le noir de

platine en milieu acétique donne un mélange de cyclohexylcyclohexanols riche en alcool *cis* ;

2° L'hydrogénation de cette cétone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en alcool *trans*;

3° Le dérivé sodé de l'alcool *cis* chauffé à 210-220° s'isomérise en dérivé *trans*;

4° L'alcool *cis* s'éthérifie environ 1,8 fois plus lentement que l'alcool *trans* à 138° avec l'acide acétique sans catalyseur et 4 à 5 fois plus lentement à 39° avec l'acide acétique contenant 2 0/0 d'acide sulfurique ;

5° Le succinate acide *cis* se saponifie 30 fois plus lentement en solution aqueuse à 30° que le succinate *trans*;

6° Le phtalate acide *cis* se saponifie 13 à 14 fois plus lentement à 100° que le phtalate *trans*.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 106. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes (I); par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(3.6.1926.)

La fonction aminoxyde a été étudiée tant en série aliphatique (1) et aromatique (2) qu'en série hétérocyclique azotée (3). Caractérisée par le groupement fonctionnel $\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!N=O$, elle se rattache par conséquent uniquement aux bases tertiaires. La plupart des alcaloïdes végétaux possédant cette fonction basique tertiaire, il était tout naturel de leur voir donner des aminoxydes par une oxydation appropriée.

Bien antérieurement à la connaissance de la fonction aminoxyde, l'action de l'eau oxygénée sur quelques alcaloïdes avait été décrite par divers auteurs, notamment par Pinner pour la nicotine (4), par Merling pour la tropine, tropidine et hydrotropidine (5), et par Freund pour la cotarnine (6), mais la nature aminoxyde des composés ainsi obtenus leur avait échappé. Pinner considéra ses

(1) Hantsch et Hilland, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2058; Mamlock et Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 159; 1901, t. **34**, p. 2499; Dunstan et Goulding, *Tr.*, 1889, p. 441; Bamberger et Leyden, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 12.

(2) Bamberger et Tschirner, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 342 et 1882.

(3) Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1459; Maas et Wollfenstein, *ibid.*, 1897, t. **30**, p. 2189; Wernick et Wollfenstein, *ibid.*, 1898, t. **31**, p. 1553.

(4) Pinner et Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 61.

(5) Merling, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3124.

(6) Freund, *D. ch. G.*, 1900, *t.* **33**, p. 381.

oxynicotines comme des aldéhydes résultant de l'ouverture du noyau basique :

H^2C—CH^2
—HC CHO
NH
N
CH^3

Merling attribua à ses oxydes de tropine la formule $R=N-CH^2OH$, tandis que l'oxyde de cotarnine fut décrit par Freund comme une sorte de peroxyde formé par la condensation de deux molécules :

CH^3O CH———O=O———CH OCH^3
O NCH^3 CH^3N O
CH^2 CH^2
O CH^2 H^2C O
CH^2 CH^2

Ce n'est qu'en 1901 qu'Auerbach et Wollfenstein (1) établissent la formule exacte de l'aminoxyde de nicotine :

H^2C—CH^2
CH CH^2
N=O
N CH^3

Depuis, un certain nombre de N-oxydes d'alcaloïdes ont été étudiés par plusieurs savants : celui de la cévine, par Freund (2), celui de la spartéine, par Wackernagel et Wollfenstein (3), puis par Valeur et Luce (4), ceux de strychnine (5) et de brucine (6) par A. Pictet et ses élèves; les N-oxydes des alcaloïdes de l'opium font l'objet d'un travail de Freund et Speyer (7) (N-oxydes de morphine, de codéine, de dionine et de thébaïne), ceux de la fève de Calabar (génésérine, généséréthol, génésérolíne, etc.) sont étudiés par Max et Michel Polonovski et Ch. Nitzberg (8), les aminoxydes des alcaloïdes du quinquina sont décrites par Speyer et Becker (9), l'aminoxyde de tétrahydrométhylberbérine-hydroxyde par Harworth et Perkin (*Chem. Soc.*, 1926, p. 445), et, tout dernièrement, nous-mêmes

(1) Auerbach et Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2411.
(2) Freund, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 1946.
(3) Wackernagel et Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3238.
(4) Valeur et Luce, *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 1276.
(5) Pictet et Mattison, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2782.
(6) Pictet et Jenny, *ibid.*, 1907, t. **40**, p. 1172.
(7) Freund et Speyer, *ibid.*, 1910, t. **42**, p. 3310.
(8) Max Polonovski et Ch. Nitzberg, *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 252; Max et Michel Polonovski, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 73 et 1225; *Bull. Soc. chim.*, 1918 (4), t. **23**, p. 348, et 1925, t. **33**, p. 744.
(9) Speyer et Becker, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1321.

avons signalés les N-oxydes des alcaloïdes du groupe du tropane (1), sur lesquels nous reviendrons en détail dans la partie expérimentale de ce mémoire.

Dispersés, parfois incomplets, souvent contradictoires, ces travaux n'apparaissaient isolément que comme des études de détail d'un intérêt purement documentaire. La découverte d'un de ces aminoxydes, la génésérine (N-oxyde d'ésérine), dans la fève de Calabar conféra de suite à ces composés un intérêt biologique nouveau. Aussi avons-nous cru que ces recherches méritaient d'être reprises et complétées.

Nous nous sommes proposés : 1° de reconnaître si la propriété de former des aminoxydes était commune à tous les alcaloïdes, pour peu qu'ils possédassent un azote basique tertiaire ou si elle était particulière à la nature de certains noyaux alcaloïdiques ; 2° d'étudier les réactions secondaires qui accompagnent la formation de l'aminoxyde, et qui sont susceptibles de limiter et parfois même d'entraver la réaction pricipale et 3° de mettre au point les propriétés vraiment caractéristiques de la fonction aminoxyde, sur lesquelles les données actuelles de la littérature chimique sont assez confuses, et parfois même erronées.

Conditions de formation des aminoxydes d'alcaloïdes

Wollfenstein et ses collaborateurs avaient déjà fait remarquer que la pyridine et la quinoléine ne donnaient pas de dérivés N-oxydiques. Il en est de même des noyaux pyrroliques et indoliques, très peu basiques. En parfaite concordance avec cette constatation, nous avons vu que les alcaloïdes bibasiques dont un des noyaux azotés est pyrrolique, pyridique ou quinoléique, comme la nicotine, la quinine, la strychnine, et l'ésérine, bien que donnant deux séries de sels et des diiodométhylates, ne sont susceptibles de former qu'un aminoxyde, l'oxygène se fixant uniquement sur l'azote du noyau hydré ; la spartéine, par contre, possédant deux noyaux azotés complètement hydrés donne un N-N'-dioxyde de spartéine.

Dans la série des dialcoylamines, Auerbach et Wollfenstein (2) avaient montré que les dialcoylnaphtylamines, si voisines cependant des dialcoylanilines, ne donnaient pas d'oxyde, lorsqu'on les traitait par l'eau oxygénée ; ils attribuaient l'échec de cette réaction à l'électronégativité du noyau naphtalénique. De même les acylpipéridines ne fournissent pas d'oxydes. Bamberger et Rudolf (3) avaient de plus constaté qu'un CH^3 en ortho influençait nettement la fixation de l'oxygène sur l'azote basique.

Un groupement acide, un carboxyle voisin de la fonction basique, paraît aussi empêcher la formation de l'aminoxyde, ainsi qu'il résulte de nos essais infructueux de préparation d'un N-oxyde d'ecgonine ou d'arécaïne. C'est, comme nous allons le voir, pour une raison analogue que nous n'avons pu encore obtenir les

(1) Max et Michel Polonovski, *C. R.*, 1925, *t.* **180**, p. 735 et t. **181**, p. 887.
(2) Auerbach et Wollfenstein, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2507 ; 1901, t. **34**, p. 2411.
(3) Bamberger et Rudolf, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 4285.

N-oxydes de cocaïne et d'arécoline. Lorsque les alcaloïdes de base contiennent des groupements très oxydables, ceux-ci sont affectés par l'action du peroxyde et la réaction ne s'arrête pas à la formation de l'aminoxyde, mais conduit simultanément à un mélange assez complexe de composés d'oxydation. C'est ainsi que l'oxydation de l'ésérine et de ses dérivés par H^2O^2 nous a donné toute une série de corps acides, que la morphine, et aussi la quinine, qui sont cependant décrites comme fournissant des N-oxydes avec un rendement théorique, subissent sous l'action prolongée de H^2O^2 des altérations profondes dues à des oxydations secondaires. Ces deux modalités dans l'action de H^2O^2, *absence complète de réaction sur des groupements peu basiques* ou *réaction trop vive, dépassant le terme cherché*, restreignent déjà la généralité de la formation des aminoxydes. Mais il est encore une réaction secondaire qui contrecarre souvent l'obention de l'oxyde, c'est l'*action hydrolysante* qu'exerce, même à froid, H^2O^2 sur la fonction éther-sel, si fréquente dans la constitution des bases végétales. Nous avons remarqué cette saponification pour la première fois, lors de la préparation des aminoxydes des alcaloïdes du groupe du tropane ;

```
CH²——CH——CH²
|     |     |          CH²OH
|    NCH³  CHOCO-CH<
|     |     |          C⁶H⁵
CH²——CH——CH²
```

L'hyoscyamine, et son stéréoisomère l'atropine, traitées par H^2O^2, même à froid et en solution organique, nous ont, en effet, fourni, à côté de leurs aminoxydes respectifs, une notable quantité d'acides *l*- et *d.l*-tropiques. Cette saponification est encore plus marquée dans le cas de la *l*-scopolamine, probablement par suite de la nature moins basique du noyau scopolinique.

L'effet hydrolysant devient prédominant dans le cas de la pilocarpine, de l'arécoline, ou de l'aconitine. La cocaïne se trouve également saponifiée en majeure partie en benzoylecgonine, sans que l'on puisse mettre en évidence la moindre trace de N-oxyde formé, pas plus de la base que de ses produits basiques d'hydrolyse.

La diacétylmorphine, traitée par H^2O^2 à froid, conduit uniquement au N-oxyde de monoacétylmorphine, l'acétyle phénolique se trouvant complètement saponifié :

```
            CH    CH²  N-CH³
       CH      C
                    CH    CH²
                    C ——— CH
CH³COOC                         + H²O²
               C
          C      CH    CH
          O ——— CH     CH²
                  CHOCOCH³
```

```
                                  CH²
      CH     CH²   N<
         C      CH      O
  HC                        CH²

= HOC             C——CH            + CH³COOH
        C
    C       CH       CH
    |
    O——CH            CH²

            CHOCOCH³
```

Au premier abord nous avons pensé que l'hydrolyse pouvait s'effectuer simultanément à l'oxydation et être due à H^2O « naissante » suivant l'équation :

$$\underset{\searrow N}{R}-COOR' + H^2O^2 = \underset{\searrow N=O}{R}-COOH + R'OH$$

mais nous avons été obligés d'abandonner cette hypothèse, car dans le cas de la cocaïne et de la pilocarpine, par exemple, on ne notait pas d'oxydation simultanée, et d'ailleurs, dans le cas des autres alcaloïdes donnant des aminoxydes, le rendement en N-oxyde de l'éther-sel dépassait souvent la quantité d'acide libéré. Il faut donc invoquer plutôt l'ionisation de H^2O^2: l'intensité du phénomène d'hydrolyse serait vraisemblablement fonction de la concentration en ions H^+ de la solution.

En dehors des cas que nous venons d'indiquer, la formation d'un aminoxyde paraît tout à fait générale pour les alcaloïdes possédant un azote tertiaire faisant partie d'un noyau hydré, pyrrolidique, pipéridique, tétrahydroquinoléique, ou tétrahydroisoquinoléique ou *d'un groupement de noyaux hydrés* tels que le tropane, le granatane ou la quinuclidine, etc... Les fonctions hydroxyles ou carbonyles, les chaînes latérales vinyliques, ne semblent pas entraver la formation de l'aminoxyde, bien que pouvant entraîner des oxydations secondaires.

L'absence d'aminoxyde de la cinchonine, signalée par Speyer et Becker (1), n'en semblait que plus étrange. Ces auteurs s'étonnaient déjà eux-mêmes de ne pouvoir obtenir l'oxyde de cinchonine dans les mêmes conditions où la quinine, la quinidine et la cupréine leur donnaient facilement un dérivé N-oxydique :

```
          CH    N                              CH
             C
   CH                CH              CH²      CH²   CH-CH=CH²

(OCH³)C              CH                 CH    CH²   CH²
             C
          CH    C————————CHOH                  N
```

(1) SPEYER et BECKER, *loc. cit.*, p. 1323.

La quinine ne différant de la cinchonine que par la substitution d'un méthoxy OCH^3 à un H du noyau quinoléique, rien n'expliquait pourquoi ces deux alcaloïdes se comportaient de façon différente en présence de H^2O^2. Nous avons repris l'étude de l'action de l'eau oxygénée sur la cinchonine et nous avons pu nous assurer que cette exception n'existait réellement pas : *H^2O^2 donne bien un N-oxyde de cinchonine*, que nous avons isolé et caractérisé :

```
    CH   N                                 CH
      C                               /  |  \
HC         CH                   CH²    CH²   CH-CH=CH²
                                        |
HC         CH                    CH    CH²   CH²
      C                          /       \ | /
    CH   C————————CHOH                    N=O
```

Nous devons cependant ajouter que cette action de H^2O^2 ne s'arrête pas au stade d'oxyde de cinchonine, mais aboutit, si l'on prolonge le contact avec H^2O^2 en excès, à la température du bain-marie, à une série de dérivés d'oxydation, de réaction très acide.

Propriétés des aminoxydes d'alcaloïdes

L'aminoxyde peut se présenter soit sous forme d'oxyde, soit sous forme d'hydrate :

$$R \equiv N = O \quad \text{ou} \quad R \equiv N \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$$

Son caractère amphotère s'explique par la double ionisation possible :

$$\left[R \equiv N \begin{smallmatrix} O \\ OH \end{smallmatrix} \right]^- [H]^+ \quad \text{et} \quad [R \equiv N\text{-}OH]^+ \; [OH]^-$$

Cette dernière prédomine notamment en milieu éthéré ; les solutions de N-oxyde d'atropine, de N-oxyde de scopolamine ou de N-oxyde de pseudopelletiérine, par exemple, dans l'éther sont alcalines au tournesol, alors que leurs solutions aqueuses sont neutres à cet indicateur, mais alcalines à l'hélianthine (1).

Sous forme d'oxyde, on peut les considérer comme *des sels internes* de l'hydrate amphotère.

Une solubilité dans l'eau très supérieure à celle de l'alcaloïde dont ils dérivent, et par contre *une très faible solubilité dans l'éther et l'acétone* caractérisent tous les aminoxydes d'alcaloïdes. Lorsque la base primitive est légèrement soluble dans l'eau, comme l'atropine, l'hyoscyamine, la scopolamine ou la pseudopelletiérine, l'aminoxyde fond alors dans la moindre trace d'eau et est excessivement hygroscopique; lorsque au contraire la base est presque insoluble dans ce solvant, comme la strychnine, la morphine, ou

(1) La solution aqueuse de N-oxyde de strychnine à 1 0/0 a un $p_H = 6{,}8$.

la cinchonine, son oxyde cristallise facilement de ses solutions aqueuses.

Tous les aminoxydes donnent avec les acides halogénés *des sels bien cristallisés*, acides au tournesol, de formule générale $R{\equiv}N{<}^{OH}_{X}$.
Les chlorhydrates et les bromhydrates sont ordinairement peu solubles dans l'alcool absolu; quelques-uns donnent des iodhydrates très peu solubles dans l'eau. Mais l'étude de ces derniers sels est étroitement liée à celle de l'action des aminoxydes sur les solutions de KI, et nous arrêtera plus longtemps.

On a longtemps considéré les aminoxydes comme des oxydants capables de décomposer l'iodure de potassium à froid, et de mettre l'iode en liberté.

Wernick et Wollfenstein dans leur premier travail (1) sur l'action de H^2O^2 sur les N-alcoylpipéridines concluent à la formation de l'aminoxyde $\begin{matrix}=N=O\\ \diagdown \\ Alc\end{matrix}$ dans lequel O serait sous une forme « peroxyde » capable de décomposer l'iodure de potassium, tandis que, ajoutaient-ils, le sel halogéné ne le peut plus, car il n'a plus d'oxygène peroxydique et répond à la formule $=N\begin{matrix}\diagup OH\\ -X\\ \diagdown Alc\end{matrix}$.

Pictet, en 1905, signale que le N-oxyde de strychnine décompose KI, mais dès 1907, à propos de l'oxyde de brucine, il revient sur son opinion première, et attribue à une impureté de nature peroxydique cette réaction oxydante, que l'aminoxyde pur ne donne pas. Bamberger et Tchirner, de leur côté, notent que les N-oxydes de dialcoylanilines ne donnent rien avec l'iodure de potassium et l'empois d'amidon. Freund et Speyer, à propos des oxydes du groupe de la morphine, constatent qu'ils n'exercent aucune action oxydante sur l'iodure de zinc et l'empois d'amidon, donnant au contraire des iodhydrates blancs, peu solubles, et s'étonnent de ce manque de réactivité « contradictoire avec la nature aminoxydique de ces composés ». Deux ans après Speyer et Becker décrivent d'ailleurs le N-oxyde de quinine comme décomposant KI, et se basent même sur cette réaction pour confirmer la constitution $R{\equiv}N{=}O$ de ce composé.

Nous-mêmes n'avons constaté cette réaction « caractéristique » ni avec la génésérine, ni avec les alcaloïdes du groupe du tropane (oxyde d'atropine, d'homatropine, d'hyoscyamine, de scopolamine, etc...) ni avec la pseudo-pelletiérine.

Y aurait-il donc deux catégories d'aminoxydes : les uns réagissant, les autres ne réagissant pas sur les solutions d'iodure de potassium, suivant la stabilité plus ou moins grande de la liaison $N{=}O$? Ou bien, comme A. Pictet l'avait déjà remarqué pour l'oxyde de strychnine, la décomposition de KI serait-elle toujours due à une impureté, à un produit secondaire?

Cette dernière hypothèse était, à priori, la plus vraisemblable.

(1) Wernick et Wollfenstein, *loc. cit.*, p. 155.

La formule des aminoxydes, corroborée par toutes leurs propriétés caractéristiques, ne laisse, en effet, aucun doute sur la parenté de ces composés avec l'hydroxylamine, que l'on a pu considérer sous sa forme tautomère $\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\!\!>\!NO$, comme l'aminoxyde de l'ammoniaque. Hantsch en a d'ailleurs apporté la preuve expérimentale en identifiant la triméthylhydroxylamine (obtenue par l'action de CH^3I sur NH^2OH) avec le N-oxyde de la triméthylamine (préparé par action de H^2O^2 sur la triméthylamine).

Mais ne possédant plus d'hydrogène libre, les aminoxydes se différencient très nettement des hydroxylamines par l'absence complète des propriétés réductrices ; les aminoxydes, à l'état pur, ne réduisent pas la liqueur de Fehling.

Daus l'hydroxylamine considérée sous sa forme tautomère, tout comme dans l'aminoxyde, l'azote est devenu pentavalent, et, comme tel, il participe, chez l'un et chez l'autre, de la plupart des propriétés des sels ammoniums quaternaires : solubilité dans l'eau, insolubilité dans l'éther, la benzine et l'éther de pétrole, perte par la chaleur du groupement additif, en l'espèce de l'atome d'oxygène, et régénération de la base tertiaire primitive.

Il était tout naturel de constater que les propriétés oxydantes des aminoxydes étaient aussi en tous points comparables à celles des hydroxylamines : facile réductibilité par l'hydrogène naissant, par SO^2, par l'hydrosulfite de soude. (Nous retrouvons cette propriété chez NH^2OH, que Tanatar (1) a réduit intégralement en NH^3 par un courant de SO^2). Mais aucune réaction des hydroxylamines ne permet de classer ces composés parmi des peroxydes véritables, capables de perdre leur oxygène avec la plus grande facilité au contact du moindre catalyseur.

D'où provenait donc la décomposition des iodures par certains aminoxydes?

Le mode d'obtention de tous ces composés, en milieu de H^2O^2 concentré, nous a fait penser que cette oxydation pouvait être attribuée à des traces d'eau oxygénée que ces aminoxydes étaient susceptibles de contenir.

L'oxyde de strychnine qui nous servit de type pour cette étude se présente sous forme bien cristallisée, et, de ce fait même, semblait offrir toutes garanties de pureté. En examinant cet N-oxyde tel qu'on l'obtient de la première cristallisation, nous fûmes frappés de contater, qu'en outre de son action décomposante sur KI avec mise en liberté d'un abondant précipité d'iode, il possédait toutes les réactions caractéristiques des peroxydes : dégagement abondant d'oxygène par la catalase du sang ou du foie, par la mousse de platine, par MnO^4K, réactions colorées spécifiques en présence d'un peroxydase (bleuissement de la teinture de gaïac, réaction de Kastle Meyer, de la benzidine), oxydation de l'acide titanique, du ferrocyanure ferreux, etc.

Toutes ces réactions ne pouvaient manifestement pas être attri-

(1) Tanatar, *C. R.*, 1898.

buées à la fonction aminoxyde, mais à un peroxyde dont nous avons cherché à nous débarrasser.

Par une recristallisation dans l'eau, l'oxyde de strychnine présente encore, mais avec une intensité diminuée, cet ensemble réactionnel. Des recristallisations successives l'atténuent de plus en plus, et au bout de huit à dix cristallisations le produit est exempt de toute action peroxydante. On arrive d'ailleurs beaucoup plus rapidement au même résultat par l'action de la catalase sur la solution primitive : dès la première cristallisation on obtient un N-oxyde de strychnine pur, dont le point de fusion est de 214-216°. Il ne décompose plus KI à froid, mais donne avec ce réactif un iodhydrate blanc, très stable et bien cristallisé. C'est donc uniquement à H^2O^2 inclus dans les cristaux de l'aminoxyde que l'on doit attribuer la réaction oxydante avec l'iodure de potassium.

Nous ne pouvons partager, sur ce sujet, l'interprétation qu'a cru devoir en donner Mossler (1) : l'existence des peroxydes de brucine et de strychnine n'est nullement fondée. Pour admettre avec lui la formation d'un peroxyde de strychnine de formule :

$$C^{21}H^{22}O^2NN\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. 4H^2O$$

il faudrait 1° que l'analyse correspondît exactement à ce schéma moléculaire, et 2° démontrer que ce peroxyde a une individualité chimique bien définie.

Or, ni le poids moléculaire trouvé par nous, ni le dosage de l'oxygène peroxydique, libéré par catalase ou par action de MnO^4K en liqueur sulfurique, ne correspondent à cette formule toute théorique. Nous trouvons toujours moins d'oxygène libéré que n'exigerait une molécule de peroxyde; nos résultats, calculés en H^2O^2, seraient plutôt représentés par la formule ($C^{21}H^{22}O^2N\text{-}N{=}O$. 3/4(3H²O, H²O²). Nous ne trouvons pas non plus de différence dans les pouvoirs rotatoires de ce prétendu peroxyde et de l'oxyde pur; de plus le fait que la première recristallisation ramène l'oxygène dégagé par MnO^4K au dixième, et la deuxième recristallisation au centième de sa valeur primitive, montre bien qu'il s'agit là, non d'un compose nouveau, mais d'un mélange de sels répondant mal à une formule stœchiométrique.

Un autre argument nous a paru convaincant en faveur d'un oxyhydrate, c'est l'analogie de ce sel double avec celui que nous avons obtenu lors de la cristallisation de SO^4Na^2 dans l'eau oxygénée à 30 0/0.

On avait déjà signalé, il y a vingt-cinq ans (2), l'existence d'un sel double KFI, H^2O^2, et, dans le même travail, S. Tanatar dit avoir obtenu, en dissolvant SO^4Na^2 anhydre dans l'eau oxygénée à 3 0/0, et, en le précipitant par l'alcool, après concentration de la solution aqueuse à 50°, un sel hydraté, répondant à la formule $SO^4Na^2,H^2O^2, 9H^2O$. Dans ces cristaux, par conséquent, une molé-

(1) Mossler, *Mon. f. Ch.*, 1910, t. **31**, p. 329.
(2) S. Tanatar, *Zeit. anorg. Ch.*, 1901, t. **28**, p. 255.

cule de H^2O^2 tiendrait la place de la dixième molécule d'eau du sulfate de soude ordinaire. Nous devons à la vérité de dire que nous n'avons jamais pu réaliser la cristallisation d'un semblable composé. Nous avons toujours obtenu, en travaillant dans ces conditions, du sulfate de soude à $10 H^2O$, englobant seulement une quantité fort minime de H^2O^2, en relation nullement moléculaire, et de l'ordre de grandeur du dixième ou du huitième de molécule.

Par contre, en dissolvant, vers 50°, du sulfate de soude anhydre dans deux parties de perhydrol à 30 0/0, et en laissant cristalliser le sel spontanément, on trouve au bout de 48 heures des cristaux de sulfate de soude, très homogènes du début à la fin de la cristallisation, contenant 8 0/0 de H^2O^2, perdant 19,8 0/0 à la calcination, et dont l'analyse immédiate répond à peu près à la formule $SO^4Na^2 2/5(3H^2O, H^2O^2)$.

L'aspect cristallographique de ce sel est tout différent des longs prismes habituels de sulfate à $10H^2O$. Malgré que nous ayons trouvé une constance dans la composition de cet hydrate, il nous est difficile d'affirmer qu'il s'agit d'un composé moléculaire défini, et non d'un mélange, ou bien encore d'une cristallisation spéciale de SO^4Na^2 avec une molécule d'eau oxygénée à 40 0/0, résultant peut-être de la concentration, par évaporation, du perhydrol à 30 0/0?

Il suffit d'ailleurs de modifier légèrement les conditions, d'employer, par exemple, 4 parties de perhydrol à 30 0/0 pour une de sulfate de soude pour obtenir, contrairement à ce que l'on pourrait supposer, du sulfate de soude ordinaire à 10 molécules d'eau, et ne contenant que des traces de H^2O^2 adhérentes ou interposées (à peine 1/10 de molécule).

L'existence de cet oxhydrate de sulfate de soude nous paraît devoir entraîner notre conviction en ce qui concerne le mode de liaison de H^2O^2 et de l'oxyde de strychnine. Aussi croyons-nous pouvoir définitivement rayer la fonction aminoperoxyde de la littérature chimique, et conclure à une cristallisation curieuse de certains aminoxydes (et de certains sels minéraux) avec de l'eau oxygénée en proportions assez étranges. L'affinité puissante des aminoxydes pour l'eau oxygénée avait d'ailleurs déjà été signalée pour les N-oxydes de la série grasse : nous l'avons retrouvée également pour le *N-oxyde d'acétylmorphine*, qui, lui aussi, cristallise avec une petite quantité de H^2O^2, et par suite décompose, avant purification par la catalase, les solutions de KI. Il en est de même du N-oxyde de quinine, qui, après purification, ne décompose plus les solutions d'iodure de zinc. Nous croyons pouvoir faire remarquer plus simplement que tous les aminoxydes qui cristallisent avec des molécules d'eau sont susceptibles soit de donner de véritables sels doubles (des oxhydrates du genre de l'oxyde de strychnine), soit de retenir par adhérence de petites quantités de H^2O^2, tandis que les N-oxydes qui ne cristallisent pas dans ces conditions, ou ceux qu'on isole après extraction par le chloroforme ne donnent pas lieu à cette rétention.

Quoi qu'il en soit, il est maintenant bien démontré que la fonction aminoxyde ne jouit par elle-même d'*aucune propriété peroxy-*

dante, et est *incapable de décomposer instantanément une solution d'iodure de potassium ou de zinc.*

A la longue cependant, et à chaud surtout, lorsqu'on fait agir l'aminoxyde sur une solution concentrée de KI, additionnée d'un acide minéral, on remarque un commencement de coloration, suivi d'une mise en liberté de traces d'iode, qui colore en violet l'empois d'amidon. D'ailleurs la décomposition à chaud de l'iodure de méthyle par les aminoxydes d'alcaloïdes est chose bien connue, puisque l'on est ordinairement conduit ainsi à l'iodométhylate de la base réduite.

La *réduction par SO^2* est, sans conteste, une des propriétés les plus caractéristiques de tous les aminoxydes. La plupart des auteurs la décrivent comme intégrale, régénérant quantitativement la base primitive (1). Cependant Wolffenstein dans son travail sur les N-oxydes d'alcoylpipéridines avait déjà signalé la formation intermédiaire d'un éther sulfaminique $R{\equiv}N\langle{}^{O}_{SO^2}$ (O et SO^2 liés) qu'il a pu isoler. Au cours de nos recherches nous avons pu établir que cette réaction était générale pour tous les aminoxydes d'alcaloïdes. *La réduction par SO^2 est toujours précédée par une fixation de SO^2 sur le groupement $N{=}O$ et la formation d'un éther interne.*

Lorsque ce composé intermédiaire est peu soluble dans l'eau, il précipite de sa solution, lors de l'introduction de SO^2, et peut ainsi être facilement isolé. Quand la solubilité de l'éther dans l'eau est plus grande, on peut le mettre en évidence de la façon suivante : après avoir saturé à froid par SO^2 la solution aqueuse de l'aminoxyde, on chasse l'excès de ce gaz par un fort courant d'air; on précipite ensuite l'acide sulfurique formé par $BaCl^2$. La solution filtrée, limpide à froid, se trouble dès qu'on la chauffe au bain-marie et finit par donner un abondant précipité de $BaSO^4$, provenant de la saponification de l'éther sulfaminique.

Les éthers sulfaminiques ne sont pas très stables. Par cristallisation dans l'alcool aqueux ils se transforment souvent en acides sulfaminiques $R{\equiv}N{<}^{SO^4H^2}_{OH}$ qui à leur tour se scindent, par ébullition de leur solution aqueuse, en acide sulfurique et en base réduite.

Cette réduction par SO^2 n'est cependant pas univoque : on assiste quelquefois à la formation d'un acide sulfonique, peut-être par transposition de $HR{\equiv}N\langle{}^{O}_{SO^2}$ (O et SO^2 liés) en $\begin{matrix} R{\equiv}N \\ | \\ SO^3H \end{matrix}$, comme Bamberger l'avait déjà signalé dans le cas des oxydes de dialcoylanilines et comme nous l'avons constaté au cours de l'action de SO^2 sur la génésérine.

Cette étude, qui n'épuise pas encore le sujet et que nous espérons

(1) Voir A. Pictet pour les oxydes de strychnine et de brucine, Freund pour ceux des alcaloïdes de l'opium, et Speyer et Becker pour ceux des quinquinas (loco citato).

compléter prochainement, nous permet déjà quelques conclusions intéressantes :

1° L'obtention d'un dérivé aminoxyde à partir d'un alcaloïde n'a pas le caractère général ou univoque qu'on pourrait supposer à priori; elle est limitée par la nature du noyau formant la molécule alcaloïdique, et est, en outre, très souvent entravée soit par le voisinage d'un radical acide ($COOH, SO^3H$) soit par une oxydation simultanée ou consécutive d'un groupement facilement oxydable, soit encore par l'hydrolyse concomitante de certains groupements éthers-sels.

2° Les propriétés oxydantes de ces aminoxydes se limitent à celles des dérivés de l'hydroxylamine et ne comprennent aucune action peroxydante.

Partie expérimentale.

N-oxyde de l-hyoscyamine.

```
CH²——CH————CH²
|     |       |                 CH²OH
|   O=N-CH³   CHOCO-CH<
|     |       |                 C⁶H⁵
CH²——CH————CH²
```

L'hyoscyamine base est traitée par H^2O^2 en excès, soit telle que, soit en solution alcoolique. La solution est abandonnée plusieurs jours à froid. Après évaporation du solvant, le produit se présente sous forme de sirop, légèrement alcalin au tournesol. On extrait la base non attaquée par plusieurs lavages à l'éther chaud. Il est à remarquer que, quelle que soit la quantité d'éther ainsi mise en œuvre, ces extractions successives n'épuisent pas l'alcalinité du sirop, car l'oxyde d'hyoscyamine formé n'est pas rigoureusement insoluble dans l'éther, et possède dans ce solvant une réaction légèrement alcaline au tournesol.

Le sirop, débarrassé de l'hyoscyamine, est alors traité plusieurs fois par l'acétone, qui s'empare des produits de saponifications de la base : acide *l*-tropique et tropine. Il reste finalement un produit neutre au tournesol en solution aqueuse, qui par évaporation dans le vide sulfurique se prend en masse solide.

Les rendements obtenus sont très inférieurs à la théorie, ce qui s'explique facilement par la quantité de produits saponifiés que nous retrouvons dans les acétones-mères. Nous avons pu isoler, en opérant cependant constamment à la température ordinaire, jusqu'à 10 0/0 d'acide *l*-tropique, bien cristallisé, caractérisé par son point de fusion F. 128° et sa déviation $\alpha_D = -70°$ (*Cf* King, *Trans. Chem. Soc.*, t. **115**, p. 476).

Pour purifier complètement l'oxyde d'hyoscyamine, nous l'avons transformé en *chlorhydrate* : ce dernier, peu soluble dans l'alcool absolu, cristallise en gros prismes fondant à 198°.

$\alpha_D^{15} = -11°,5$ (en solution aqueuse $c = 2,5$ 0/0).

C'est un sel acide au tournesol, neutre à l'élianthine.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 59,3; Az 0/0, 4,03; Cl 0/0, 10.4. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^4NHCl$: C 0/0, 59,6 ; Az 0/0, 4,09; Cl 0/0, 10,39.

Par décomposition du chlorhydrate, on obtient la *base oxyde pure*, sous forme d'un produit blanc pulvérulent, mais très hygroscopique.

$\alpha_D^{15} = -19°$ (en solution aqueuse $c = 5$ 0/0) et $\alpha_D = -15°$ (en solution alcoolique).

Le *N-oxyde d'hyoscyamine*, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme, fort peu dans l'acétone et l'éther, est neutre au tournesol, alcalin à l'hélianthine. Il précipite de ses solutions aqueuses, neutres ou acides, par tous les réactifs ordinaires des alcaloïdes. Il ne décompose pas l'iodure de potassium et ne possède aucune action peroxydante. Réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, il fournit intégralement là *l*-hyoscyamine base.

Éther sulfaminique du N-oxyde de l-hyoscyamine.

```
CH²————CH————CH²
|      |      |
| O—\  |      |               /CH²OH
| |  >N       CHOCO-CH<
| SO²/ |      |               \C⁶H⁵
|      |      |
CH²————CH————CH²
```

Lorsqu'on fait passer un courant de SO^2 dans une solution concentrée d'oxyde d'hyoscyamine, la solution s'échauffe et il se forme peu à peu un abondant dépôt cristallin, qui, si l'on continue à faire passer le gaz sulfureux, ne tarde pas à se redissoudre. Mais si l'on arrête le courant gazeux on peut isoler de la solution acide qui renferme du sulfate d'hyoscyamine et un peu d'éther sulfaminique resté dissous, le dépôt cristallin constitué uniquement par cet *éther sulfaminique d'oxyde d'hyoscyamine*.

Il cristallise de l'alcool aqueux en lamelles brillantes fondant à 208°. $\alpha_D = -16°$ (en solution alcoolique à 75° $c = 2,5$ 0/0).

Dosage de SO^2. — En transformant par fusion alcaline avec un mélange de NO^3K et CO^3Na^2 le groupement SO^2 en ion sulfate, nous avons trouvé $S = 8,7$ 0/0. Calculé pour $C^{17}H^{23}O^{3}NOSO^{2}$ $S = 8,67$ 0/0.

L'éther sulfaminique est en partie soluble dans les solutions diluées de carbonate de soude ; l'acide acétique le précipite de ces solutions sans l'altérer. Il se forme probablement l'acide sulfaminique correspondant $C^{17}H^{23}O^{3}N\lt{}^{OH}_{SO^{3}H}$, assez stable à froid, mais qui, par ébullition de sa solution aqueuse, se transforme presque complètement en sulfate d'hoscyamine.

N-oxyde d'atropine (*d.l-hyoscyamine*)
$C^{17}H^{23}O^{4}N$.

On peut obtenir l'oxyde d'atropine soit par action directe de l'eau oxygénée sur l'atropine base, soit par racémisation à la chaleur du N-oxyde de *l*-hyoscyamine.

Préparé, et purifié par lavage à l'éther et à l'acétone, comme

l'oxyde d'hyoscyamine, il se présente sous forme pâteuse, durcissant à la longue sous la cloche sulfurique et devenant tout à fait pulvérulent; purifié alors par plusieurs lavages à l'acétone, il a l'aspect d'une poudre cristalline, fond à 127-128° et se décompose à 135°. Il est très hygroscopique.

Les acétones-mères renferment de l'acide tropique racémique que nous avons isolé en quantité assez considérable.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 4,5. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^{4}N$: N 0/0, 4,59.

C'est un corps neutre, soluble dans l'alcool et le chloroforme, presque insoluble dans l'éther. Son *chlorhydrate* cristallise dans l'alcool absolu en prismes blancs fondant à 192-193°.

En traitant la solution aqueuse ou chloroformique d'oxyde d'atropine par un courant de SO^2 on obtient, comme pour l'oxyde d'hyoscyamine, un précipité d'abord huileux, se solidifiant ensuite et cristallisant dans l'alcool dilué. Cet *éther sulfaminique* $C^{17}H^{23}O^{3}NOSO^{2}$ fond à 205°.

Sauf l'absence d'action sur la lumière polarisée, cet éther se comporte dans toutes ses réactions comme celui de l'oxyde d'hyoscyamine. Il est à remarquer que ces éthers N-sulfaminiques sont isomères des éthers O-sulfuriques obtenus par Wilstaetter et Hug par l'action de SO^4H^2 concentré sur les alcamines, éthers différents dans toutes leurs propriétés, et qui ont pour formule :

```
CH²————————CH————————CH²
|          |          |        C⁶H⁵
|     H\   |          |       /
|       \N-CH³        CHOCO-CH
|       /  |          |       \
|      /   |          |        CH²
CH²———/————CH————————CH²       |
      \                        |
       \O————————SO²———————————O
```

N-oxyde d'apoatropine.

```
CH²———————CH———————————CH²
|         |            |      C⁶H⁵
|     O=N-CH³          CHOCO-C<
|         |            |      CH²
CH²———————CH———————————CH²
```

En employant le même mode opératoire et le même procédé de purification que celui que nous venons de décrire, on obtient, en partant de l'apoatropine, le *N-oxyde d'apoatropine* sous forme d'une poudre cristalline, qu'on recristallise plusieurs fois dans un mélange d'alcool et d'acétone.

Il fond alors à 127-128°, est assez soluble dans l'eau. Il donne un *chlorhydrate* peu soluble dans l'alcool fondant à 205° et un *salicylate* fondant à 155°.

Traité par un courant de SO^2 il donne, à côté du sulfate d'apo-

atropine qui reste en solution, un précipité abondant d'*éther sulfaminique* qu'on recristallise dans l'alcool aqueux. F. 159°.

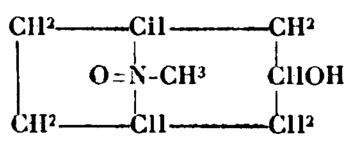
Analyse. — Trouvé : S 0/0, 9,39. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^{3}NOSO^{3}$: S 0/0, 9,12.

N-oxyde d'homatropine.

```
CH²———CH————CH²
|      |       |
|   O=N-CH³   CHOCO-CHOH-C⁶H⁵
|      |       |
CH²———CH————CH²
```

Le mode opératoire est identique au précédent. Le *N-oxyde d'homatropine* se présente sous forme d'une poudre cristalline, soluble dans l'eau, neutre au tournesol. Il cristallise dans l'acétone en prismes fusibles à 139-140°. Il donne un *bromhydrate* très peu soluble dans l'eau froide, fondant à 238°. Son *éther sulfaminique* fond à 210°.


N-oxyde de tropine.



```
CH²———CH————CH²
|      |       |
|   O=N-CH³   CHOH
|      |       |
CH²———CH————CH²
```

L'action de H^2O^2 sur la tropine avait déjà fait l'objet d'un travail de Merling bien antérieurement à la connaissance de la fonction aminoxyde. Merling avait décrit un composé $C^{17}H^{12}ON\text{-}CH^2OH$, dont il donnait uniquement l'analyse du chloroplatinate. Il s'agissait certainement en l'espèce du *N-oxyde de tropine*, que nous avons obtenu nous-mêmes de deux façons différentes :

1° Par action de H^2O^2 sur la base tropine;

2° Par saponification en milieu barytique du N-oxyde d'hyoscyamine ou d'atropine.

Cet oxyde cristallise fort bien dans un mélange d'alcool et d'acétone. Il fond, en se décomposant, à 238°. C'est un corps neutre, inactif à la lumière polarisée, donnant un *chlorhydrate* peu soluble dans l'alcool absolu, fondant au-dessus de 280°, et un *éther sulfaminique* (F. 218°) qui, par ébullition de sa solution, se transforme en sulfate de tropine.

Traité par CH^3I l'oxyde de tropine régénère l'iodométhylate de tropine fondant à 164° sans que nous ayons pu mettre en évidence la formation d'iodométhylate de tropinone, par une oxydation secondaire de CHOH que nous attendions.

N-Oxyde de pseudopelletièrine.

```
CH²————CH———CH²
|       |      |
CH²   O=N-CH³  CO
|       |      |
CH²————CH———CH²
```

La grande analogie de constitution du noyau granatolique et du noyau tropane faisait prévoir la formation parallèle d'un *N-oxyde de pseudopelletièrine.* Nous avons, en effet, obtenu par action de H^2O^2 sur la pseudopelletièrine un dérivé oxydique, pâteux, très hygroscopique.

On le reprend à plusieurs reprises par du chloroforme chaud. La solution chloroformique, séchée sur CO^3K^2 et distillée abandonne l'aminoxyde sous forme de lamelles très hygroscopiques, qui fondent vers 160-162° et se décomposent à 180°.

Comme tous les aminoxydes il est très peu soluble dans l'éther et l'acétone, dans lesquels il a une légère réaction alcaline, alors que ses solutions aqueuses sont neutres au tournesol.

Le *bromhydrate* est très difficilement soluble dans l'alcool absolu. Il cristallise dans l'alcool à 95° en aiguilles fondant en se décomposant à 224°.

Analyse. — Trouvé : Br 0/0, 31,9. — Calculé pour $C^9H^{15}NO^2HBr$: Br 0/0, 32.

Par SO^2 on régénère la pseudopelletièrine primitive (F. 48°). L'*éther sulfaminique* est très soluble dans l'eau, et nous ne l'avons pas isolé :

N-oxyde de l-*scopolamine.*

```
  ,CH————CH—————CH²
 /  |      |      |         ,C⁶H⁵
O<  |   O=N-CH³   CHOCO-CH<
 \  |      |      |         `CH²OH
  `CH————CH—————CH²
```

La scopolamine base, traitée par H^2O^2 en excès est abandonnée pendant plusieurs jours à froid. On purifie soigneusement le résidu sirupeux par lavages à l'éther et à l'acétone et on transforme ensuite l'aminoxyde pâteux en *bromhydrate*, peu soluble, et qui cristallise dans l'eau bouillante.

Les acétones mères renferment des quantités considérables d'acide *l*-tropique qu'on isole facilement en ajoutant un excès d'acide minéral et en agitant par l'éther. Par évaporation ce dernier abandonne l'acide sous forme de lamelles fondant après recristallisation à 128°.

Le bromhydrate d'oxyde de scopolamine, recristallisé, se présente sous forme de petits prismes blancs fondant à 153° (cor.).

Analyse — Trouvé : Br 0/0, 19,36. — Calculé pour $C^{17}H^{21}O^5NHBr$: Br 0/0, 19,9.

Par décomposition du bromhydrate, on obtient l'*oxyde de l-scopolamine* qui, desséché dans la cloche sulfurique, et lavé plusieurs fois à l'acétone, reste comme poudre cristalline, fondant en se boursouflant vers 80°.

L'*iodhydrate*, particulièrement peu soluble, cristallise en prismes incolores fondant vers 102°. Ses solutions se décomposent à la longue en mettant un peu d'iode en liberté ; elles jaunissent nettement au bain-marie.

Le *perchlorate* fond à 167°.

N-oxyde de cinchonine.

$C^{19}H^{22}O^{2}N^{2}$

(Voir la formule développée dans la partie théorique.)

La cinchonine traitée par trois parties de H^2O^2 à 30 0/0 au bain-marie pendant une demi-heure environ jusqu'à début de ramollissement de la masse, commence à entrer en solution. On arrête alors le processus d'oxydation et on ajoute du chloroforme dans lequel l'oxyde entre peu à peu, à chaud, en solution. On lave la solution chloroformique avec très peu d'eau, on la dessèche et on distille. Le résidu lavé à l'acétone est essoré, et recristallisé dans un mélange d'alcool-acétoue. Le *N-oxyde de cinchonine* se présente sous forme de prismes incolores, fondant à 186°, peu solubles dans l'eau bouillante, mais très solubles dans l'alcool, ce qui les distingue de la cinchonine même.

$\alpha_D = + 165°$ ($c = 1$ 0/0 dans l'alcool à 95°).

L'oxyde de cinchonine retient toujours un peu d'eau oxygénée, tout comme le N-oxyde de quinine. Après purification par action de la catalase on obtient dans les deux cas un produit ne bleuissant plus le mélange d'iodure de potassium et d'empois d'amidon.

L'oxyde de cinchonine traité par un courant de SO^2 régénère la cinchonine : nous n'avons pas isolé l'éther sulfaminique très soluble :

N–oxyde d'acétylmorphine.

$CH^3COO[C^{18}H^{18}O^2]N{=}O,\ 3H^2O$

(Voir la formule développée dans la partie théorique.)

Nous avons traité la diacétylmorphine dans l'espoir d'obtenir ainsi directement l'oxyde correspondant, mais H^2O^2 ayant saponifié l'acétyle phénolique nous n'avons eu que l'*oxyde de monoacétylmorphine.* La réaction du milieu devient rapidement très acide, en même temps que se développe une forte odeur d'acide acétique. Le produit obtenu après évaporation est lavé à l'acétone et cristallisé dans l'alcool-acétone. Il fond à 205° $\alpha_D = - 144°$ ($c = 2$ 0/0 dans l'alcool à 95°).

Ce produit est très soluble dans l'eau chaude ; ses solutions aqueuses deviennent rapidement acides et se saponifient très vite. Un dosage d'acétyle a confirmé la formule d'un dérivé monoacétylé. L'oxyde de monoacétylmorphine cristallise avec $3H^2O$. Il retient également des traces notables de H^2O^2 dont on le débarrasse par l'action de la catalase ou par de multiples recristallisations. Alors que le produit initial décompose les solutions de KI, l'oxyde pur est totalement inactif.

Par un courant de SO^2 on régénère la monoacétylmorphine fondant à 187°.

Action de H^2O^2 sur la cocaïne.

Le rapprochement du noyau ecgonique de la cocaïne et du noyau tropanique des alcaloïdes des solanées nous avait fait supposer

que nous obtiendrions aisément le N-oxyde de cocaïne. Mais, contrairement à notre attente, en traitant la cocaïne base par H^2O^2 à 30 0/0 en excès, nous avons retrouvé 40 0/0 de base non attaquée et autant de benzoylecgonine. Nous avons pu également isoler un peu d'acide benzoïque et d'ecgonine base, mais aucun aminoxyde d'alcaloïde.

Action de H^2O^2 sur l'aconitine.

L'aconitine est un éther éminemment saponifiable, aussi nous n'avons pas été étonné de retrouver ici les mêmes effets d'hydrolyse que pour la cocaïne.

Cependant le résultat final est un peu différent. Lorsqu'on traite l'aconitine par un excès de H^2O^2 au bain-Marie, la solution devient très acide. Traitée par du carbonate de potasse jusqu'à alcaliuisation, elle précipite en partie. Ce précipité soluble dans l'éther est un mélange de base plus ou moins saponifiée. Mais si l'on ajoute alors dans la solution aqueuse une solution concentrée de CO^3Na^2, il se forme un nouveau précipité, plus abondant, et qui n'entre plus dans l'éther. Le précipité que nous avons isolé par filtration se comporte comme un aminoxyde, tant au point de vue de ses caractères de solubilité que de ses propriétés chimiques. Traité par SO^2, il se transforme, en effet, en une base fondant entre 145 et 155° que nous avons identifiée avec la benzoylaconine. L'action de H^2O^2 sur l'aconitine a donc été double : saponification en benzoylaconine et fixation de O à l'azote tertiaire de celle-ci, avec formation de *N-oxyde de benzoylaconine.*

Action de H^2O^2 sur l'arécoline.

L'arécoline, éther méthylique peu stable de l'arécaïdine, est de même saponifiée presque entièrement par H^2O^2. Nous avons cependant isolé, en très petite quantité, l'*aminoxyde de l'arécoline* sur lequel nous reviendrons :

$$\begin{array}{l} \quad CH^2 \text{———} CH^2 \\ HC \langle \qquad\qquad \rangle \text{—}N \lessgtr^{O}_{CH^3} \\ CH^3OOC\text{—}C \text{———} CH^2 \end{array}$$

Oxyhydrate de N-oxyde de strychnine.

Lorsqu'on traite la strychnine par un excès de H^2O^2 à 30 0/0 au bain-Marie, suivant le mode opératoire décrit par A. Pictet, la strychnine entre peu à peu en solution, et par refroidissement l'oxyde cristallise en prismes cubiques qui, essorés, lavés à l'acétone et séchés à l'air, fondent à 195-196°.

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool à 95° est de $+ 6°$ ($c = 4$ 0/0).

Une seconde cristallisation élève le point de fusion de trois degrés, une troisième l'amène à 206°, une quatrième à 211-212°. Plusieurs recristallisations successives le remontent à 216°. Parallè-

lement à cette élévation du point de fusion on note dans ces échantillons successifs une diminution rapide de la teneur en H^2O^2, qui tend vers zéro, en même temps que la quantité d'eau de cristallisation diminue également.

Le produit résultant de la première cristallisation au sein même de H^2O^2 à 30 0/0 perd à 110° 9,7 0/0, à 130° 13 0/0. Si l'on élève encore la température la perte augmente jusqu'à 18 0/0, mais le produit jaunit fortement, s'altère, abandonne peut-être une partie de son oxygène oxydique et l'on ne peut tenir compte de ces dernières données.

Nous avons pratiqué le dosage de H^2O^2 contenu dans l'oxyde de strychnine par deux procédés : 1° En mesurant le volume d'oxygène dégagé par la catalase, et 2° en déterminant le volume dégagé par une solution de MnO^4K en liqueur sulfurique.

Pour 0gr,5 de substance on a par la catalase du sang un dégagement de 2cc,1 de 0 à 17° et 765 mm. de pression ; pour 0gr,1125, on a 2cc,3 à 15° et 755 mm. Soit $H^2O^2 = 5{,}9$ 0/0.

Le volume d'oxygène dégagé par MnO^4K est environ double de celui que libère la catalase et correspond aussi à une teneur en H^2O^2 voisine de 6 0/0.

L'échantillon séché à 110°, après avoir perdu 9,7 0/0 de son poids retient encore la presque totalité de son eau oxygénée. Même après dessiccation à 130° on en trouve encore des traces. La quantité d'eau partant à cette dernière température, défalcation faite de H^2O^2, est voisine de 8 0/0 et varie, suivant les échantillons étudiés de 7,5 0/0 à 8,5 0/0. On n'arrive jamais, sans altérer fortement le produit à 140-145°, aux 12,5 0/0 qui correspondraient à $3H^2O$, et que l'on trouve, au contraire, facilement dans les échantillons d'oxyde de strychnine complètement débarrassés de H^2O^2 par un grand nombre de recristallisations.

La solution d'oxyde de strychnine initiale donne toutes les réactions de H^2O^2 : elle colore en violet instantanément une solution de KI et d'empois d'amidon; elle oxyde en bleu intense les solutions de ferrocyanure ferreux et de ferricyanure ferrique, en jaune celles d'acide titanique ou de molybdate d'ammoniaque en liqueur sulfurique. Elle colore en rouge en présence d'une trace de sang le réactif à la phénolphtaline, en violet, l'acétate de benzidine.

Après de multiples recristallisations dans l'eau pure, l'oxyde de strychnine ne donne plus aucune de ces réactions, son pouvoir rotatoire dans l'alcool à 95° est de + 5° (c = 8 0/0). Il donne alors facilement avec KI un iodhydrate blanc fondant à 266°.

Analyse. — 0gr,298 de substance séché à 110° ont donné 0.747 de AgI, soit : I 0/0, 26,64. — Calculé pour $C^{21}H^{22}O^3N^2HI$: I 0/0, 26,5.

L'oxyde de strychnine donne un *benzoate* bien cristallisé en prismes transparents contenant $3H^2O$ fondant à 163-164° et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 4°$ (c = 2,5 0/0. La solubilité de ce sel dans l'eau à 15° est de 1,1 0/0

Par passage d'un courant de SO^2 on obtient l'éther *sulfaminique*, que l'on isole facilement sous forme de cristaux fondant au-dessus de 330°.

Cristallisation de SO^4Na^2 dans l'eau oxygénée. — Formation d'un sel double.

En ajoutant 2-3 parties d'eau oxygénée à 30 0/0 à une partie de SO^4Na^2 anhydre, ce dernier se dissout facilement à la température de 50°, et sans grande décomposition spontanée du perhydrol. Par refroidissement il se forme à la longue une cristallisation de petits prismes cubiques, tout différents d'aspect des longues aiguilles caractéristiques du sel de Glauber, $SO^4Na^2, 10H^2O$. Nous avons prélevé ces premiers cristaux et avons abandonné dans une capsule à l'air libre les eaux-mères, qui, par évaporation à la température ordinaire ont laissé déposer une deuxième, et enfin une troisième cristallisation. Chacune de ces venues fut lavée à l'acétone et à l'éther, très rapidement, séchées à l'air et analysées. Toutes trois donnèrent à l'analyse des résultats identiques.

Perte à 150°, 19,8 0/0. — Dosage de SO^4, 55,3 0/0. — Dosage de H^2O^2 : 1° En titrant à l'aide d'une solution de MnO^4K en milieu sulfurique jusqu'à coloration rose, nous avons trouvé 8,4 0/0 de H^2O^2; 2° en dosant l'oxygène dégagé au cours de cette réaction, nous avons trouvé 8,3 0/0 ; 3° en déterminant le volume d'oxygène dégagé par catalase 8,2 0/0.

Ces résultats ne concordent avec aucune formule moléculaire simple. Le poids moléculaire déduit du dosage de SO^4, aussi bien que de la perte totale de H^2O et H^2O^2 à 150° est de 177 ; celui de SO^4Na^2 anhydre étant de 142, la somme de H^2O et de H^2O^2 est donc de 35. On était tenté de décomposer cette somme entre 18 et 17, c'est-à-dire en une molécule d'eau et une demi molécule de H^2O^2. Mais il eût fallu trouver pour justifier cette formule, 9,6 0/0 de H^2O^2.

Pour éviter toute évaporation ou décomposition de H^2O^2, nous avons alors modifié le mode d'obtention de la façon suivante : au lieu de laisser cristalliser spontanément le sulfate de soude dans l'eau oxygénée à 30 0/0, nous avons ajouté à cette solution un volume d'alcool absolu qui précipite sous forme de poudre cristalline le sulfate de soude. Celui-ci, lavé à l'alcool-éther et séché, perd également 19,8 0/0 à la calcination et contient 8,44 0/0 de H^2O^2.

En présence de ces données analytiques nous étions obligés d'abandonner l'hypothèse, d'ailleurs peu vraisemblable, d'une cristallisation du sulfate de soude avec des molécules d'un mélange d'eau et d'eau oxygénée, correspondant à la teneur en H^2O^2 de la solution. En effet, nos cristaux contiennent plus de H^2O^2 que n'indiquerait alors le calcul.

En nous en tenant au résultat brut de ces analyses nous ne pouvons écrire que la formule suivante : $SO^4Na^2, H^2O, 1/6\,H^2O\,7/17, H^2O^2$, qui donne peu de satisfaction à l'esprit. Il est plus conforme à la littérature chimique d'essayer de dédoubler cet ensemble en une somme de deux formules stoechiométriques simples. Nous avons alors le choix entre les deux sels doubles :

$$n(2SO^4Na^2, H^2O^2) + m(SO^4Na^2, 7H^2O)$$

ou $n(SO^4Na^2)^2H^2O^2,2H^2O + SO^4Na^27H^2O$, ce dernier ne se trouvant que dans la proportion de 1/10 par rapport au premier.

Lorsqu'on cherche à recristalliser ces sels dans l'eau, on obtient immédiatement une magnifique cristallisation de longs prismes de sulfate à $10H^2O$, ne contenant que de très petites quantités de H^2O^2 ($0^{gr},3$ de substance ne décolorent que $0^{cc},5$ de MnO^4K à 0,1 0/0).

Il en est de même lorsque, cherchant à répéter l'essai signalé par S. Tanatar (1), on dissout le sulfate anhydre dans de l'eau oxygénée à 3 0/0 du commerce. On n'obtient que du sulfate de soude ordinaire, mais englobant dans ses 10 molécules de H^2O des traces de H^2O^2.

Ce qui est plus curieux, c'est que l'on obtient encore uniquement du sulfate de soude à $10H^2O$, englobant tout au plus un huitième de molécule de H^2O^2, lorsqu'on abandonne à la cristallisation spontanée une solution de sulfate de soude anhydre dans 4 parties (au lieu de 2) de H^2O^2 à 30 0/0, comme si le sel double oxyhydraté que nous obtenons dans le premier cas ne se formait plus dès que le sulfate de soude à 10 molécules d'eau pouvait seulement prendre naissance (température inférieure à 35° et proportions de H^2O et de SO^4Na^2 suffisantes).

Il faut de toute évidence distinguer dans le cas du sulfate de soude deux modes de cristallisation avec H^2O^2. Soit que cette dernière ne se trouve qu'à l'état de trace et n'influe pas alors sur le système cristallin du sel $SO^4Na^2 10H^2O$, soit qu'elle fasse, au contraire, partie intégrante du sel complexe, en modifie l'architecture et les facteurs de solubilité, et intervienne alors moléculairement dans le système.

N° 109. — Séparations électrolytiques par potentiels gradués; par Arnold LASSIEUR.

(29.5.1926.)

Si nous dressons une liste des métaux susceptibles d'être déposés en cathode, rangés par ordre de tension de polarisation croissante, nous obtenons le tableau suivant, qui se rapporte à des concentrations normales :

	volt			volt
Au..........	— 1,07	H = O	Pb..........	+ 0,16
Pt..........	— 0,86		Sn..........	+ 0,19
Ag..........	— 0,77		Cd..........	+ 0,44
Hg..........	— 0,75		Co..........	+ 0,45
Sb..........	— 0,46		Ni..........	+ 0,60
Bi..........	— 0,35		Fe..........	+ 0,66
Cu..........	— 0,33		Zn..........	+ 0,80

En supposant tous ces éléments réunis au sein d'une même solution, on peut se proposer, tout au moins théoriquement, de les

(1) S. Tanatar, *loc. cit.*

séparer les uns des autres par un réglage de la tension cathodique permettant de déposer d'abord les éléments de faible tension de polarisation, puis les autres, successivement. En vérité, certains des métaux composant le tableau ci-dessus ont des tensions de dépôt si voisines, l'argent et le mercure, par exemple, qu'il est tout à fait illusoire de chercher à les séparer par simple réglage du potentiel de dépôt. Il faut ajouter à ce moyen d'autres facteurs, par exemple la formation d'ions complexes, qui modifient parfois de manière favorable les écarts de tension de dépôt. Même, en utilisant toutes nos ressources, la séparation des éléments du tableau précédent, par voie purement électrolytique, ne saurait être effectuée pour l'instant. D'ailleurs, une méthode générale, pour intéressante qu'elle puisse être, ne présenterait qu'un intérêt théorique, car nous ne trouvons jamais réunis tous les éléments en question. Il nous a semblé suffisant d'étudier un procédé de séparation des métaux qu'on rencontre le plus souvent associés dans les alliages non ferreux, et le problème ainsi limité est encore d'une grande complexité et présente pour sa solution de sérieuses difficultés. Nous avons donc recherché une méthode de séparation des éléments suivants : antimoine, bismuth, cuivre, plomb, étain, cadmium, zinc, qui entrent dans la composition des bronzes, des laitons, des métaux anti-friction, des soudures et des alliages très fusibles.

Ce travail a été poursuivi en vue de fixer un mode opératoire applicable à l'analyse technique, c'est-à-dire d'un point de vue purement objectif. La séparation du cuivre, de l'antimoine, du plomb et de l'étain constitue la partie la plus étendue de notre thèse de doctorat ès sciences, et nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été publié précédemment. Nous nous bornerons à décrire brièvement l'appareillage, renvoyant le lecteur à notre mémoire paru aux *Annales de Chimie* (10) (p. 235-324 ; 1925) pour le détail des expériences et l'exposé des raisons qui nous ont conduit à formuler telle ou telle prescription.

Nous avons dit plus haut que la séparation et le dosage de plusieurs métaux présents au sein de la même solution, exigent généralement de conduire les électrolyses à des potentiels cathodiques connus et maintenus fixes pendant toute la durée d'une opération. Nous rappelons qu'on appelle potentiel cathodique la différence de potentiel entre la cathode et l'électrolyte. Pour la mesurer, on a recours au procédé suivant : ou constitue une pile formée par la cathode, l'électrolyte, et une électrode auxiliaire, généralement l'électrode au calomel, formée par du mercure au contact d'une solution d'ions mercureux et de chlorure de potassium de titre connu. Dans un tel système, les différences de potentiel sont à peu près exclusivement limitées à la chute de potentiel entre la cathode et l'électrolyte et entre le mercure et la solution des ions mercureux. Cette dernière est connue. Si donc on mesure, par la méthode d'opposition, la tension aux bornes de la pile, et qu'on en déduise la différence de potentiel afférente à l'électrode auxiliaire, on obtient le potentiel cathodique cherché.

Une telle méthode est inutilement compliquée dans les circons-

tances présentes. Notons tout d'abord que la différence de potentiel entre le mercure et la solution des ions mercureux étant fixe, nous pouvons remplacer la valeur du potentiel cathodique par la tension aux bornes de la pile, qui n'en diffère que d'une quantité constante. Nous supprimerons de l'électrode auxiliaire les sels de mercure, qui peuvent prendre part à l'électrolyse à la suite de leur diffusion dans le gobelet où l'on effectue les dosages et fausser les résultats. L'électrode auxiliaire contiendra exclusivement du mercure et la solution d'un sel alcalin : chlorure de potassium normal, par exemple. Le choix du sel et sa concentration ne sont pas déterminés, mais une fois l'électrode constituée il ne faut plus la modifier, sous peine d'observer des variations de son potentiel. Nous renoncerons à la mesure de la force électromotrice de la pile, par la méthode d'opposition, et nous réunirons simplement ses bornes à un millivoltmètre, en intercalant dans le circuit une grande résistance : 25000 ohms, afin que le courant soit très faible et que la tension aux bornes de la pile ne baisse pas trop, par suite d'un débit exagéré. Le millivoltmètre nous donnera des indications se rapportant non plus à une pile en circuit ouvert, mais à une pile qui débite. La valeur lue, que nous appelons « Potentiel auxiliaire » sera un simple repère, en rapport néanmoins avec le potentiel cathodique. Ceci nous suffit et nous déterminerons expérimentalement les valeurs de ce potentiel convenant au dépôt des différents éléments.

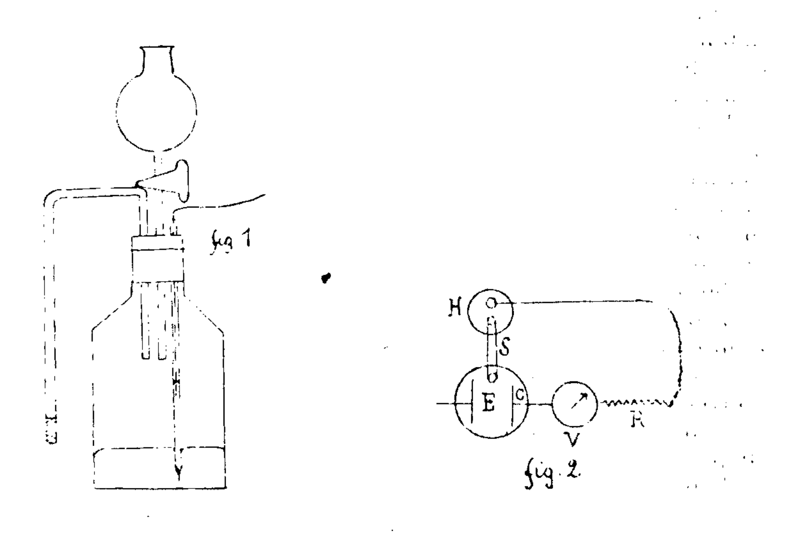
Le montage de l'électrode auxiliaire est fort simple. On prend un flacon d'environ 60 cc. de capacité, portant un bouchon de caoutchouc percé de trois trous laissant passer :

1° Le tube d'un petit entonnoir à brome ;

2° Un tube deux fois recourbé à angle droit ;

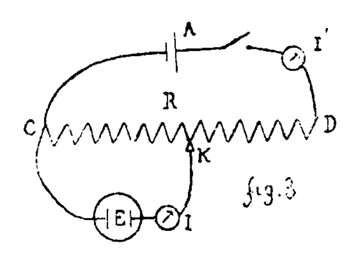
3° Un tube fermé à une extrémité, dans laquelle on a soudé un morceau de fil de platine. Ce tube contient un peu de mercure.

On place dans le flacon une quantité de mercure occupant envi-



ron un centimètre de hauteur, on fixe le bouchon et on remplit avec la solution normale de chlorure de potassium. Ce résultat obtenu, on obture l'extrémité libre du siphon avec un rouleau de papier filtre, haut d'environ 1 centimètre et très serré. Ce bouchon évite la diffusion des liquides de l'électrode et du gobelet d'électrolyse. Il ne reste plus qu'à plonger l'extrémité du siphon dans le gobelet d'électrolyse, extérieurement à la cathode et à introduire un fil de cuivre dans le tube qui plonge dans le mercure du flacon. On relie la cathode au millivoltmètre, celui-ci à la résistance de 25000 ohms, qui est elle-même en communication avec le fil de cuivre relié au mercure du flacon. La figure 1 représente l'électrode auxiliaire, la figure 2 indique le montage du dispositif de contrôle du « potentiel auxiliaire ». Nous avons fait établir par les Etablissements Poulenc frères. un galvanomètre qui comprend dans son boîtier la résistance de 25000 ohms, et qui se trouve tout prêt pour l'emploi.

Pour fixer le potentiel auxiliaire et par conséquent le potentiel cathodique à une valeur déterminée, on agit sur le courant d'électrolyse et c'est en définitive celui-ci qu'il convient de régler. On doit donc pouvoir le faire varier aisément. Pour obtenir ce résultat, il est commode de réaliser le montage suivant : (*fig.* 3).



La source d'électricité A : batterie d'accumulateurs par exemple, débite sur un rhéostat R. Il s'en suit qu'entre les extrémités C et D de celui-ci il existe une différence de potentiel : $e = ri$, r étant la résistance du rhéostat et i, le courant qui le traverse. La batterie A et le rhéostat R sont choisis de telle sorte que e soit d'environ 10 à 12 volts et que i égale 3 à 4 ampères. L'électrolyseur à anode tournante est relié d'une part à l'une des extrémités C du rhéostat, et d'autre part au curseur mobile K. En déplaçant celui-ci, on a le moyen de faire varier à son gré la tension entre les points C et K et par conséquent, le courant d'électrolyse ainsi que le potentiel cathodique.

Le dépôt d'un élément à un potentiel auxiliaire déterminé s'obtient en agissant sur le courant d'électrolyse par l'intermédiaire du rhéostat R, de façon à maintenir le potentiel auxiliaire à la valeur convenable.

La figure 4 représente l'ensemble de l'appareil d'électrolyse et du dispositif de réglage du potentiel auxiliaire.

Pour l'intelligence de ce qui sera exposé plus loin, nous rappelle-

rons brièvement le mode opératoire arrêté pour la séparation de l'antimoine, du cuivre, du plomb et de l'étain.

Les quatre éléments ($0^{gr},250$), étant dissous et amenés au maximum d'oxydation, doivent être présents au sein d'une solution présentant un volume de 200 cc., renfermant 20 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,19 et s'il a été nécessaire pour l'attaque 1 cc. d'acide nitrique de densité 1,33. On chauffe vers 60–70°, et on ajoute

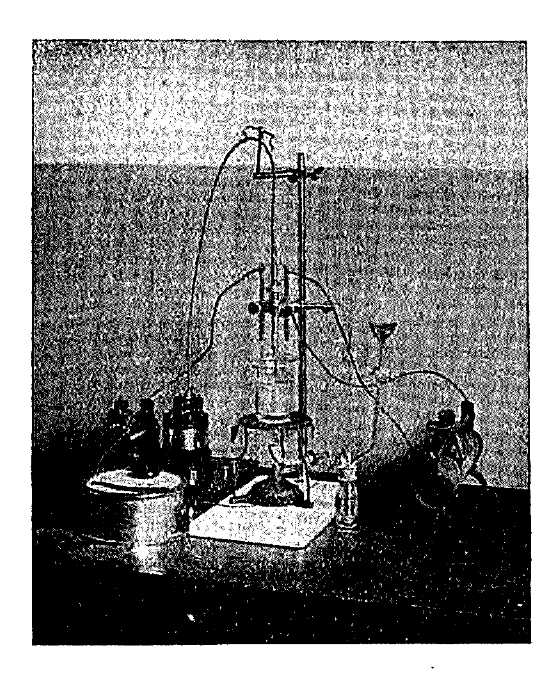


Fig. 4.

1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le liquide est électrolysé en vue de déposer le cuivre et l'antimoine, en maintenant le potentiel auxiliaire à 240 millivolts. L'opération dure 30 minutes, la température étant fixée vers 70°. Après la manipulation d'usage, on tare la cathode sur laquelle ont été déposés le cuivre et l'antimoine.

Ces deux éléments sont redissous dans un mélange de 5 cc. d'acide nitrique de densité 1,33 et de 5 cc. d'acide fluorhydrique concentré. La solution est instantanée. On étend le liquide avec de l'eau, de façon à porter son volume à 100 cc., puis on ajoute d'une solution saturée de bichromate de potasse jusqu'à virage jaune. On électrolyse ensuite durant 20 minutes avec un courant de 1 ampère pour déposer le cuivre. L'antimoine est obtenu par différence.

La liqueur séparée du cuivre et de l'antimoine présente un volume d'environ 225 cc. On lui ajoute 2 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes et on fait bouillir une ou deux minutes, puis on additionne le liquide de 5 cc. d'acide fluorhydrique concentré et de 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le plomb est déposé au poten-

tiel auxiliaire de 400 millivolts. Au début, la température doit être d'environ 60°. Après 10 minutes d'électrolyse, on refroidit à la température ordinaire et on poursuit l'opération encore pendant 15 minutes. On pèse le plomb déposé.

Le liquide résiduel est étendu à 300 cc. environ. On lui ajoute 10 gr. d'acide borique et 10 gr. d'oxalate d'ammoniaque, on chauffe pour dissoudre ces substances et on électrolyse durant 20 minutes en maintenant le potentiel auxiliaire à 600-650 millivolts. L'étain se dépose, on le pèse.

La séparation de cuivre, de l'antimoine, du plomb et de l'étain étant réalisée, il reste à étudier le dosage du zinc et du cadmium, ainsi que la séparation de ces deux métaux des quatre éléments précédents.

Dosage électrolytique du zinc.

Le zinc est généralement déterminé, soit en milieu acide, l'élément étant à l'état d'ions simples, soit en milieu complexe : cyanure alcalin.

Dépôt du zinc en milieu acide. — Le zinc peut être déposé quantitativement d'une solution acide faible. Certaines recettes comportent l'emploi d'acide acétique ou d'acide citrique. Aucune étude systématique n'a été faite, à notre connaissance, des conditions à remplir pour obtenir de bons résultats, et il est fréquent en suivant les modes opératoires connus, de voir une notable quantité de zinc rester en solution.

Nous avons recherché quelle est l'acidité du milieu, compatible avec un dépôt intégral du zinc. L'électrolyte a été constitué suivant les cas, soit par des liqueurs sulfuriques, soit par des solutions sulfuriques et acétiques additionnées de soude. On peut par un choix convenable des proportions de ces substances, réaliser des électrolytes de P_H variés au gré de l'opérateur. Dans chaque cas, l'électrolyse est poursuivie jusqu'à cessation de la formation du dépôt de zinc. On détermine ensuite le P_H du liquide résiduel. Les courants employés sont assez intenses : 4 à 6 ampères, d'ailleurs l'augmentation du courant, au delà des intensités couramment employées : 3 ampères, n'amène aucune élévation du potentiel auxiliaire, qui se fixe vers 600 millivolts, correspondant à un abondant dégagement d'hydrogène en cathode. Ainsi donc, un courant de 4 ou de 6 ampères ne conduira pas à déposer plus de zinc d'une solution qu'un courant de 3 ampères, abstraction faite du temps nécessaire à l'opération. Le résultat de nos expériences est consigné dans le tableau ci-dessous.

Le zinc employé dans tous nos essais provenait d'un échantillon de métal pur, du Bureau of Standards de Washington. Il résulte de l'examen de nos résultats que le dépôt intégral du zinc ne peut être réalisé qu'au sein d'un électrolyte de $P_H = 4{,}5$, au minimum. Une alcalinité légère n'amène aucune surcharge.

En ce qui concerne l'aspect et la qualité des dépôts, ceux obtenus en milieu plus acide que $P_H = 4$ sont spongieux et de mauvaise adhérence. Pour des P_H compris entre 4 et 5, le zinc est compact et

Résultats.

Ph du liquide électrolysé	Zn théorie	Zn déposé
	gr	gr
1,40	0,400	0,387
1,48	0,400	0,387
2,45	0,400	0,396
3,98	0,400	0,397
4,24	0,400	0,397
4,59	0,3998	0,400
8,16	0,401	0,400
8,54	0,400	0,400

adhérent, enfin en liqueur alcaline l'adhérence du métal tend à devenir défectueuse.

Il résulte de ces observations que, pour effectuer le dosage électrolytique du zinc en milieu acide, il faut procéder comme suit :

Mode opératoire. — La liqueur à électrolyser sera additionnée de 5 cc. d'acide acétique cristallisable et de quelques gouttes de bromophénol bleu, puis de lessive de soude jusqu'à virage violet de l'indicateur. Après avoir porté à 150 cc. le volume du liquide, on électrolysera durant 30 minutes avec un courant de 3 ampères. Vers la fin de l'opération, après 30 minutes d'électrolyse, il est nécessaire d'ajouter un peu d'indicateur, celui qui a été employé primitivement ayant été détruit au cours de l'électrolyse, et éventuellement la quantité de soude nécessaire pour atteindre le virage violet. L'emploi d'acide acétique, en présence de soude, a pour effet de créer un milieu tampon, dont la réaction est peu modifiée par l'acide mis en liberté consécutivement au dépôt du zinc ; ainsi le P_H final du liquide est peu différent de celui du liquide primitif. Ceci n'est toutefois qu'approximatif, et si beaucoup de zinc est déposé, il y aura aussi beaucoup d'acide libéré, de telle sorte que le liquide après électrolyse peut être plus acide qu'il ne convient pour le dépôt intégral du zinc. Cette observation justifie la prescription que nous avons formulée, de vérifier et de corriger au besoin, l'acidité du liquide avant de terminer l'opération. Il va sans dire, qu'après cette correction, il convient de poursuivre le dosage suffisamment longtemps : 10 minutes, pour permettre aux dernières traces de zinc de se déposer.

Il faut retenir de ce qui précède, que le dosage du zinc en milieu acide est délicat, puisque l'acidité doit être maintenue entre des limites assez étroites et ne pas dépasser une valeur correspondant à $HCl\,n/100000$. La méthode peut fournir de bons résultats si elle est appliquée avec soin, mais, à notre avis, on devra préférer l'électrolyse en milieu de cyanure, qui donne sans aucune peine des résultats irréprochables.

Dépôt du zinc en milieu alcalin. — R. Amberg (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 2489, 1903) a préconisé le dépôt du zinc en milien sodique et à chaud. La solution neutre du sel de zinc est additionnée de 8 gr. de soude caustique et étendue au volume de 125 cc. Le liquide porté au voisinage de l'ébullition, est électrolysé avec un courant de 2 à 3 ampères, durant 30 minutes. En appliquant cette méthode, nous avons obtenu les résultats suivants :

Résultats.

Zinc théorique	Zinc dosé
0,4027	0,4044
0,4027	0,4043
0,2005	0,2002
0,2024	0,2034

Le dépôt a un aspect gris plus ou moins clair, l'adhérence est bonne. Les résultats ne sont pas irréprochables, on observe toujours une surcharge appréciable. Le procédé ne nous paraît pas devoir être recommandé.

Dépôt du zinc en milieu de cyanure. — Il est de règle générale que la qualité d'un dépôt est meilleure quand l'élément à doser est engagé dans un ion complexe au lieu d'être présent sous forme d'ion simple. L'explication de cette propriété des ions complexes, n'est pas fournie avec une entière certitude à l'aide de nos connaissances actuelles et nous n'insisterons pas sur le côté théorique de la question, nous réservant d'y revenir dans un article actuellement en préparation. Il nous suffit pour l'instant d'enregistrer le fait.

Quand on ajoute du cyanure de potassium à la solution d'un sel de zinc, il se forme un précipité blanc de cyanure :

$$ZnCl^2 + 2KCy = ZnCy^2 + 2KCl$$

lequel est soluble dans un excès de cyanure suivant l'équation :

$$ZnCy^2 + 2KCy^4 = (ZuCy)^4K^2$$

L'ion complexe $(ZnCy)^4$ fournit un dépôt de zinc par électrolyse, dépôt qui cesse d'être complet en présence d'un certain excès de cyanure alcalin, soit par suite d'une dissociation incomplète de l'ion complexe, soit pour une raison moins simple, le processus de l'électrolyse des ions complexes étant mal élucidé. Conformément à la règle citée en texte de ce paragraphe, le dépôt de zinc obtenu en milieu de cyanure est beaucoup plus adhérent et plus beau que celui du métal obtenu en liqueur acide.

Essais. Milieu: Ammoniaque-cyanure. — La solution du sel de zinc est additionnée de soude ou d'ammoniaque, jusqu'à formation de précipité. On ajoute alors d'une solution de cyanure de potassium à 10 0/0 jusqu'à redissolution exacte du précipité formé tout d'abord, puis 20 cc. d'ammoniaque à 20 0/0 et enfin, on porte le volume du liquide à 125 cc. L'électrolyse est poursuivie durant

30 minutes avec un courant de 3 ampères. On n'agit pas sur la température.

Résultats.

Zn théorie	Zn trouvé	I	T	Aspect du dépôt
gr 0,3998	gr 0,3983	2 amp.	30 min.	Gris clair, adhérent
0,4015	0,4014	3 —	30 —	— —
0,3497	0,3497	2 —	30 —	— —
0,2481	0,2482	2 —	30 —	— —

Dans un autre essai, il a été ajouté un excès de 2 gr. de cyanure, les résultats furent défectueux.

Zn théorie, $0^{gr},251$. Zn dosé, $0^{gr},2485$, courant de 2 ampères pendant 30 minutes.

Cette dernière expérience semble indiquer que l'excès de cyanure alcalin est nuisible et s'oppose au dépôt des dernières traces de zinc. Ce phénomène est analogue à celui observé dans le cas du cuivre. Pour mettre en relief ce facteur, nous avons exécuté quelques dosages en faisant varier les quantités de cyanure mises en œuvre, tout en laissant fixes, les autres conditions qui sont celles indiquées plus haut.

Résultats.

Zn théorie	Zn trouvé	Aspect du dépôt	Quantité de cyanure
gr 0,4009	gr 0,400	Couleur foncée, se détache par frottement sous forme de poussières.	Néant
0,400	0,3993	Gris clair, très adhérent.	$0^{gr}5$
0,400	0,3993	— —	1,0
0,400	0,3999	— —	1,5
0,400	0,3965	— —	2,0
0,400	0,3989	— —	2,0
0,400	0,3845	— —	2,5

L'excès de cyanure est nettement nuisible, et on évitera d'en employer plus qu'il ne faut pour redissoudre exactement le précipité de cyanure de zinc. On peut sans inconvénient remplacer dans l'électrolyte l'ammoniaque par de la soude. Dans ce cas, on ajoute à la solution primitive contenant le zinc une quantité de lessive de soude suffisante pour redissoudre l'hydrate qui se précipite tout d'abord, puis on ajoute 1 gr. de cyanure de potassium et l'on pour-

suit l'opération comme il a été dit. A la vérité le dépôt de zinc obtenu ainsi est d'aspect un peu moins beau que celui fourni par le milieu ammoniacal. Nous ajouterons que l'électrolyse du zinc, en liqueur ammoniacale, sans addition de cyanure, fournit un dépôt de mauvaise adhérence. Il va sans dire que toutes nos conclusions sont limitées au cas de l'électrolyse rapide. dans les circonstances indiquées. Nous donnerons pour terminer, les résultats de dosages de zinc portant sur des quantités très variées de ce métal. Dans chaque cas, la quantité de cyanure de potassium employée a été de 1 gr.

Résultats.

Zinc théorique	Zinc trouvé
0,800	0,800
0,400	0,400
0,0348	0,0344
0,0038	0,0033

Séparation de l'étain et du zinc. — Le problème de la séparation du zinc d'avec le cuivre, l'antimoine, le plomb et l'étain se ramène à la séparation de l'étain et du zinc, puisque ces deux éléments sont les plus voisins du point de vue de la tension de dépôt. Nous devons nécessairement utiliser le milieu chlorhydrique, qui est employé pour la séparation des quatre premiers métaux.

Potentiel auxiliaire de dépôt de l'étain. — Le milieu d'électrolyse, tel qu'il résulte des séparations effectuées précédemment, présente approximativement la composition suivante :

Acide chlorhydrique concentré..........	20 cc.
Chlorhydrate d'hydroxylamine..........	1 gr.
Volume	200 cc.

Introduisons de l'étain, sous forme de tétrachlorure dans cet électrolyte, et recherchons le potentiel auxiliaire minimum permettant un dépôt quantitatif d'étain. La température a été maintenue à 60° et chaque électrolyse est poursuivie durant 30 minutes.

Résultats.

Sn théorie	Sn trouvé	Potentiel auxiliaire
gr 0,208	gr 0,208	480 millivolts
0,202	0,1955	410 —

Il est nécessaire pour déposer la totalité de l'étain de régler le potentiel auxiliaire à 480 millivolts.

Présence du zinc. — Les deux métaux sont attaqués par 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré. La solution résultante est peroxydée par le chlorate de potasse, puis le liquide est additionné de

10 cc. d'acide chlorhydrique concentré et son volume est porté à 100 cc. avec de l'eau. Après avoir chauffé l'électrolyte vers 60°, on ajoute 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et on électrolyse durant 30 minutes en maintenant le potentiel auxiliaire à 480 millivolts. L'opération achevée, on pèse l'étain.

La liqueur séparée de l'étain est neutralisée par de la soude, à virage jaune du rouge de méthyle. On ajoute alors 1 gr. de cyanure de potassium, 20 cc. d'ammoniaque à 20 0/0 et on porte le volume du liquide à 200 cc. L'électrolyse pour le dépôt du zinc est poursuivie durant 30 minutes, avec un courant de 3 ampères. Le zinc est pesé.

Résultats.

Étain		Zinc	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
gr 0,200	gr 0,1995	gr 0,200	gr 0,200
0,201	0,203	0,100	0,0997
0,2045	0,204	0,020	0,0193
0,2035	0,2015	0,010	0,0105

Séparation du cuivre, de l'antimoine, du plomb, de l'étain et du zinc.

La séparation de l'étain et du zinc étant réalisée, il est possible de tenter immédiatement la séparation du cuivre, de l'antimoine, du plomb, de l'étain et du zinc. Nos essais ont porté sur un échantillon de métal anti-friction, provenant du Bureau of Standards de Washington, dont la composition était parfaitement établie. Nous lui avons ajouté des quantités connues de zinc pur du Bureau of Standards.

Le métal est attaqué par 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 1 cc. d'acide nitrique. Après dissolution, on ajoute 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 10 cc. d'acide chlorhydrique et on porte le volume du liquide à 100 cc. Une première électrolyse est faite, dans les conditions que nous avons précédemment indiquées pour déposer ensemble le cuivre et l'antimoine, qui sont ultérieurement séparés en milieu fluorhydrique. Une seconde électrolyse est faite en vue de déposer ensemble le plomb et l'étain, le potentiel auxiliaire étant fixé à 480 millivolts pendant cette opération. Le plomb et l'étain sont ensuite redissous, puis séparés en milieu fluorhydrique. L'électrolyte débarrassé des quatre éléments : Cu, Sb. Pb, Sn, est traité par de la soude jusqu'à virage jaune du rouge de méthyle. On ajoute alors 1 gr. de cyanure de potassium, 20 cc. d'ammoniaque à 20 0/0 et on électrolyse en vue de déposer le zinc, le volume de liquide étant de 200 cc. On emploie un courant de 3 ampères et l'opération dure 30 minutes.

Résultats.

Antimoine		Plomb + Étain		Zinc	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0gr,0243	0gr,0253	0gr,2187	0gr,2175	0gr,0145	0gr,0145
0,020	0,0204	0,180	0,1793	0,053	0,053
0,0241	0,025	0,2169	0,2155	0,032	0,032

Bronze.

Cuivre		Étain		Zinc	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0gr,2195	0gr,2185	0gr,009	0gr,009	0gr,029	0gr,029

Alliage : cuivre, plomb, étain, zinc.

Cuivre		Plomb + Étain		Zinc	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
0gr,2035	0gr,2039	0gr,0455	0gr,0445	0gr,0165	0gr,0165

Il est à remarquer que dans toutes ces analyses, les dosages de zinc sont corrects. Ce résultat peut surprendre, car nous avons en solution des quantités notables d'acide nitrique et l'on sait que la présence de cet acide empêche le dépôt complet du zinc, en abaissant au-dessous de la valeur convenable, le potentiel de la cathode. On peut objecter qu'au cours des électrolyses pratiquées pour obtenir le dépôt du cuivre, de l'antimoine, du plomb et de l'étain, l'acide nitrique est réduit en totalité, ce qui permet le dosage du zinc. Cette raison est peut être bonne, mais nous avons voulu, néanmoins, rechercher qu'elle était l'influence perturbante de petites quantités d'acide nitrique dans le dosage du zinc, soit qu'on opère en liqueur acide, soit qu'on effectue l'électrolyse en milieu de cyanure.

Milieu acide. — L'électrolyse d'une solution renfermant du zinc (0gr,200) est effectuée comme il a été dit plus haut, le P_H du milieu étant de 4,5 environ. Un courant de 3 ampères est employé durant toute l'opération, soit pendant 30 minutes. Au début, le potentiel auxiliaire est d'environ 700 millivolts, en fin d'opération, il tombe à 620 millivolts. Le poids de zinc déposé est théorique. Si on ajoute au bain, avant électrolyse, 1 cc. d'acide nitrique, densité : 1,33, puis qu'on effectue le dosage comme à l'ordinaire, le P_H du liquide étant fixé vers 4,5, et le courant étant de 3 ampères, le potentiel auxiliaire n'est plus que de 520 millivolts. On n'observe aucun dépôt de zinc. Après 25 à 30 minutes d'électrolyse, le potentiel auxiliaire monte vers 560 millivolts, et un peu de zinc commence à se déposer. Au bout d'un certain temps, la réduction est poussée assez loin pour que le potentiel cathodique s'élève à une valeur qui permet le dépôt d'une petite quantité de zinc. Dans ce milieu acide, l'influence perturbante de faibles quantités d'acide nitrique est considérable et s'oppose au dosage.

Milieu cyané. — Les essais ont été faits dans les conditions indiquées plus haut pour le dosage du zinc. On a ajouté des quantités variées d'acide nitrique de densité 1,33, en observant leur influence sur le dépôt du zinc et sur le potentiel cathodique. Quand on introduit dans l'électrolyte 1 cc. d'acide nitrique, l'effet de celui-ci est sensiblement nul, le dosage est effectué correctement. Pour des quantités plus grandes : 2 cc. et davantage, l'abaissement du potentiel cathodique est faible, mais le dépôt de zinc ne se fait généralement pas. Ceci n'est pas constant. Le plus souvent, la cathode cuivrée que l'on emploie ne se recouvre d'aucune trace de zinc, d'autres fois, le courant étant suffisamment intense, un peu de zinc se dépose, et à partir de ce moment, on peut réduire le courant à une valeur assez faible, tout en poursuivant le dépôt du zinc qui est obtenu presque complètement, mais jamais cependant en totalité. On peut expliquer le peu d'influence de l'acide nitrique sur le dépôt du zinc, en milieu cyané, en admettant que les ions CN s'opposent au phénomène de réduction, supposition vraisemblable, car on sait que les ions Cl, Br, I, paralysent la réduction des ions NO^3. Nous n'avons pas eu le loisir pour l'instant d'élucider ce point.

En résumé, la présence d'une faible quantité d'acide nitrique ne trouble pas le dosage du zinc, en milieu de cyanure, alors qu'elle s'oppose au dépôt en milieu acide. Dans notre séparation, la petite quantité d'acide nitrique utilisée pour dissoudre l'alliage est plus ou moins réduite au cours des premiers dosages, la faible quantité qui peut subsister est sans influence sur le dépôt du zinc.

Dosage électrolytique du cadmium.
Sa séparation d'avec l'étain et le zinc.

Du point de vue de la tension de dépôt, le cadmium est intermédiaire entre l'étain et le zinc. Il est possible de le séparer d'un milieu de forte acidité, ce qui le différencie nettement du zinc et le

rapproche de l'étain. Schoch et Brown (*J. Am. chem. Soc.*, p. 1660, 1916) ont décrit la séparation de l'étain et du cadmium, au sein d'un milieu chlorhydrique, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine, Les conditions opératoires ne sont pas fixées, à notre avis, d'une façon suffisante, et il nous a paru utile de préciser les circonstances de la séparation de l'étain et du cadmium.

Pour séparer l'antimoine, le cuivre, le plomb et l'étain du cadmium et du zinc, on déposera d'abord l'antimoine et le cuivre, puis le plomb et l'étain dans une seconde électrolyse. Dans cette dernière précipitation, la liqueur renferme 10 0/0 d'acide chlorhydrique de densité 1,19. et le potentiel auxiliaire est fixé à 480 millivolts, pour le moins. Dans de telles conditions, peut-on observer un dépôt de cadmium avec le plomb et l'étain ?

Au sein d'une solution chlorhydrique renfermant 10 0/0 de son volume d'acide chlorhydrique de densité 1,19, le cadmium (2gr,5 par litre) ne commence à se déposer que pour un potentiel auxiliaire de 620 millivolts. Si la liqueur est moins acide, la précipitation a lieu pour un potentiel auxiliaire plus faible : 540 millivolts quand le liquide est amené au virage cerise du thymol bleu. Ces conclusions sont valables pour la cathode de platine et pour la cathode étamée.

Ainsi donc, la séparation de l'étain et du cadmium peut se faire dans le milieu renfermant 10 0/0 d'acide chlorhydrique, le potentiel auxiliaire étant fixé à 480 millivolts : seul l'étain se déposera.

Il est à noter qu'à potentiel auxiliaire égal, le courant est beaucoup plus intense à chaud qu'à froid. Ainsi, si on fixe le potentiel auxiliaire à 540 millivolts, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, on aura à température ordinaire un courant extrêmement faible : un ou deux dixièmes d'ampère ; alors que vers 60° le courant atteindra un ou deux ampères.

En définitive, il est possible de séparer l'antimoine, le cuivre, le plomb et l'étain d'une liqueur renfermant du cadmium, sans avoir à redouter un entraînement de celui-ci.

Il reste à fixer les conditions du dosage du cadmium, soit seul, soit en présence de zinc. Il nous a paru utile de rechercher les conditions d'acidité et de potentiel cathodique permettant le dépôt intégral du métal.

La solution chlorhydrique de cadmium est amenée à présenter une acidité correspondant au virage cerise du thymol bleu, puis on ajoute suivant les cas des quantités variées d'acide chlorhydrique et l'on effectue l'électrolyse à des potentiels auxiliaires connus. Dans le tableau ci-dessous, les acidités correspondent au nombre de cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,19, ajoutés en plus de la quantité d'acide nécessaire pour faire virer le thymol bleu à la teinte cerise.

L'examen du tableau ci-dessous montre que, pour une acidité correspondant au virage cerise du thymol bleu, un potentiel auxiliaire de 620 millivolts permet un dépôt intégral du cadmium. Si l'acidité est plus considérable, il convient d'élever le potentiel auxiliaire jusque vers 650 millivolts.

Cadmium		P. A.	Acidité	Vol.	I	T
Théorie	Trouvé					
gr 0,1115	gr 0,109	560 mv.	V. cerise	250 cc.	amp. 0,2	20 min.
0,113	0,113	620	»	»	1,2 à 0,2	25 —
0,119	0,1185	620	5 cc.	»	2 à 1,3	20 —
0,1145	0,1135	620	10	»	0,5 à 0,3	20 —
0,111	0,1075	620	20	200	0,6	20 —
0,109	0,1085	650	20	200	1,2	30 —

Séparation du cadmium et du zinc.

Les essais ont porté sur des solutions d'acidité relativement faible ; virage cerise du thymol bleu. Si la séparation réussit dans ces conditions, elle se fera *a fortiori*, au sein de liqueurs plus acides.

L'électrolyte (HCl) renfermant les deux métaux est amené à présenter une acidité correspondant au virage cerise du thymol bleu. Le volume du liquide est de 200 cc. Une première électrolyse effectuée en vue de déposer le cadmium, est faite à température ordinaire, au potentiel auxiliaire de 650 millivolts.

Résultats.

Zinc	Cadmium	
	Théorie	Trouvé
gr 0,2815	gr 0,1455	gr 0,1458
0,505	0,1425	0,1415

Ainsi il n'y a pas entraînement de zinc avec le cadmium.

Séparation de l'étain, du cadmium et du zinc.

Les essais précédents ont suffisamment fixé les conditions de la séparation qui est exécutée d'après le mode opératoire suivant :

La solution des trois métaux présente un volume de 150 cc. et renferme 15 cc. d'acide chlorhydrique concentré (D = 1,19) et 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. On effectue le dépôt d'étain au

potentiel auxiliaire de 480 millivolts. Après dépôt de cet élément, on neutralise la liqueur jusque virage jaune du thymol bleu et on fait à nouveau apparaître la teinte cerise de l'indicateur, par addition de la quantité strictement suffisante d'acide chlorhydrique. On dépose alors le cadmium, en réglant le potentiel auxiliaire à 650 millivolts. La liqueur ne contient plus que le zinc. On ajoute de la soude jusqu'à virage jaune du méthyl rouge, puis 1 gr. de cyanure de potassium et 20 cc. d'ammoniaque à 20 0/0. Le volume du liquide est d'environ 250 cc. On électrolyse en vue de déposer le zinc avec un courant de 3 ampères. Il a été utile de réduire au début de la séparation le volume du liquide à 150 cc. pour éviter une trop grande dilution au moment du dosage de zinc, qui se ferait alors avec un peu de difficulté.

Résultats.

Étain		Cadmium		Zinc	
Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
gr 0,053	gr 0,0529	gr 0,0525	gr 0,0535	gr 0,154	gr 0,154
0,0112	0,011	0,2005	0,2005	0,044	0,0445
0,0346	0,0343	0,111	0,111	0,1158	0,116
0,104	0,1038	0,1015	0,102	0,1035	0,1025
0,111	0,1102	0,1135	0,1138	0,1105	0,111

Séparation de l'antimoine, du cuivre, du plomb, de l'étain, du cadmium et du zinc.

Il paraît inutile d'insister longuement sur le mode opératoire suivi. Pour le dépôt de l'antimoine et du cuivre, le volume de la solution est amené à 125 cc., le liquide renferme de 12 à 13 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,19. Le plomb et l'étain sont déposés ensemble, puis séparés l'un de l'autre en milieu fluorhydrique. Enfin on dépose le cadmium et le zinc dans les conditions qui ont déjà été indiquées. On évite autant que possible de diluer l'électrolyte et le dernier dépôt : celui de zinc doit être effectué au sein d'une liqueur présentant un volume d'environ 250 cc. On trouvera ci-dessous les résultats d'un certain nombre de séparations exécutées en suivant notre méthode.

La méthode que nous venons de décrire permet la séparation et le dosage de six éléments, qui forment les constituants d'un certain nombre d'alliages industriels : soudures, anti-friction, caractères d'imprimerie, laitons, bronzes. Nous considérons le procédé comme étant d'un emploi avantageux et nous l'appliquons exclusivement

pour l'exécution des analyses dont nous sommes chargé. Il eût été souhaitable d'étendre la méthode au cas de la présence du mercure, du bismuth, du nickel et du cobalt.

Nous n'avons fait aucun essai en ce qui concerne le premier de ces métaux, dont l'intérêt est tout théorique. Le bismuth a retenu

Résultats.

	Antimoine	Cuivre	Plomb	Étain	Cadmium	Zinc
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Théorie.........	0,0185	0,021	0,061	0,079	0,0295	0,0515
Trouvé	0,0183	0,020	0,060	0,081	0,030	0,0515
Théorie.........	0,0185	0,0525	0,0427	0,021	0,1036	0,023
Trouvé	0,0175	0,0525	0,0429	0,0215	0,104	0,0235
Théorie.........	0,092	0,010	0,071	0,026	0,033	0,0155
Trouvé	0,0917	0,0103	0,071	0,0256	0,0332	0,0152
Théorie.........	0,0093	0,0184	0,1927	0,0105	0,0128	0,0119
Trouvé	0,009	0,0184	0,1929	0,0106	0,013	0,0122

particulièrement notre attention, car on le rencontre fréquemment dans certaines soudures tendres et dans les alliages très fusibles, dont l'emploi s'est répandu, spécialement, pour les extincteurs automatiques d'incendie du système Grinel. Nos essais de dosage ont complètement échoué. Il ne nous a pas été possible de déposer quantitativement le bismuth d'une liqueur chlorhydrique, le dépôt est toujours pulvérulent, même si on règle le potentiel cathodique avec le plus grand soin. Nous avons essayé, sans meilleur résultat de déposer le bismuth sur une cathode recouverte au préalable de mercure. Il nous a fallu abandonner la question. Il reste à examiner le cas de la présence du nickel et du cobalt, il peut présenter quelque intérêt et nous nous proposons d'en faire prochainement l'étude.

(Laboratoire municipal de la ville de Paris.)

NOTES DE LABORATOIRE

Sur la préparation de l'acétal diéthylique;

par M. G. FOUQUE et Mlle M. CABANAC.

(14.6.1926.)

Depuis la publication du mémoire de Stas (1) relatif à la séparation des produits d'oxydation de l'alcool, un grand nombre de méthodes ont été indiquées pour la préparation de l'acétal. mais bien peu ont donné des rendements satisfaisants.

Les procédés les plus simples sont basés sur l'action de l'aldéhyde sur l'alcool :

$$CH^3CHO + 2C^2H^5OH \rightleftarrows CH^3CH(OC^2H^5)^2 + H^2O$$

réaction limitée (2), qui s'accomplit soit par l'action de la chaleur seule (3), soit par l'intervention de catalyseurs.

Parmi les nombreux catalyseurs proposés, nous citerons l'acide acétique, qui, d'après Geuther (3), augmente le rendement, mais présente l'inconvénient de donner de l'éther acétique, ce qui complique la purification; l'acide chlorhydrique, qui, ajouté à raison de 1 0/0 de la quantité d'alcool, a fourni d'après Fischer et Giebe (4) un rendement de 50 0/0; et les chlorures ou nitrates d'aluminium, de calcium, de lithium, de magnésium, de manganèse ou de thorium, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique ou autre acide, indiqués par King et Mason (5).

L'influence de ces corps n'est pas douteuse, mais les rendements indiqués par certains expérimentateurs sont contestés par d'autres. Les divergences tiennent sans doute à ce que les produits obtenus ne sont pas également purs, la séparation et la purification de l'acétal étant des opérations laborieuses.

H. Adkins et H. Nissen, après de nombreuses expériences sur l'influence de certains sels, admettent que, dans la préparation de l'acétal, les chlorures de calcium, lithium, magnésium, cérium, manganèse et zinc, le nitrate et le bromure de calcium, le sulfate de cuivre et les iodures de sodium et de lithium, agissent comme de véritables catalyseurs et non comme des agents déshydratants. Ils ont basé sur l'emploi du chlorure de calcium un procédé semi-

(1) Stas, *Ann. chim. phys.* (3), t. **19**, p. 146.
(2) Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1900, t. **23**, p. 915.
(3) Geuther, *Annalen der Chemie*, t. **126**, p. 63.
(4) Fischer et Giebe, *D. ch. G.*, 1898, t. **30**, p. 3053; t. **31**, p. 545.
(5) King et Mason, *Brit. pat.*, 1916, t. **101**, p. 423.

industriel de préparation de l'acétal, qui leur a fourni ce produit avec un rendement de 65 0/0 (1).

Ce procédé consiste à agiter pendant 12 heures, dans une bouteille fermée, 108 gr. d'alcool absolu ou à 95°, 50 gr. d'aldéhyde et 20 gr. de chlorure de calcium anhydre. Ce mélange s'échauffe d'abord, la pression augmente corrélativement, puis diminue de quelques centimètres au-dessous de la normale. Par le repos, il se sépare deux couches : la couche supérieure est lavée à l'eau, séchée sur du carbonate de potasse, puis fractionnée très lentement : on considère comme acétal les portions qui passent entre 100 103°, sous 735 mm.

A notre avis, le chlorure de calcium et la plupart des autres sels n'agiraient ni comme de véritables catalyseurs, ni comme de simples déshydratants ; leur action serait due à ce qu'ils produisent la séparation du mélange réagissant en deux phases : une couche liquide supérieure, la plus riche en acétal, et une couche inférieure riche en alcool, en eau et aldéhyde. La réaction s'accomplirait dans l'une et l'autre de ces deux phases : Le chlorure de calcium diminuant la solubilité de l'acétal dans l'eau et dans l'alcool, le ferait passer dans la couche supérieure ; d'autre part, retenant de l'eau dans la couche inférieure, il déplacerait l'équilibre favorablement à la production d'acétal dans la couche supérieure. L'action catalytique devrait être attribuée, dans le cas du chlorure de calcium employé seul, à la petite quantité d'acide acétique qui se forme toujours par oxydation de l'aldéhyde.

Cette interprétation nous a conduits à penser que l'on pourrait améliorer encore le rendement en ajoutant à la couche supérieure un dissolvant de l'acétal, facile à séparer par distillation, non miscible avec l'eau, qui rejetterait cette eau dans la phase inférieure, au fur et à mesure de sa formation, contrariant ainsi la réaction inverse, agissant, par conséquent, dans le même sens que le chlorure de calcium.

Un produit vulgaire, le pétrole purifié par distillation, en utilisant la portion passant entre 200 et 300°, a très bien rempli les conditions requises, et son emploi nous a permis d'élaborer un procédé tout à fait avantageux pour la préparation de l'acétal. De plus, en substituant la métaldéhyde à l'aldéhyde nous avons rendu l'opération des plus faciles à réaliser.

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie dans un ballon de 1 litre surmonté d'un réfrigérant à reflux :

Alcool à 95°	265 cc.
Métaldéhyde	96 gr.
Chlorure de calcium anhydre	70 gr.
Pétrole, bouillant entre 200 et 300°	300 cc.
Acide chlorhydrique à 22° B.	5 cc.

Dès que la température atteint 60° environ, on observe la dépo-

(1) H. Adkins et H. Nissen, *J. of the Am. Chem. Soc.*, July, 1922, t. 44, p. 2479.

lymérisation de la métaldéhyde, qui se traduit par une ébullition assez vive et par l'éclaircissement progressif de la couche inférieure. La température monte ensuite peu à peu et dépasse 80°.

Au bout de 4 heures de chauffage à l'ébullition, on laisse refroidir. Après refroidissement, on retrouve au fond du ballon un gâteau solide constitué par du chlorure de calcium cristallisé avec de l'alcool et surmonté d'une couche d'acétal dilué par du pétrole et un peu d'alcool.

On distille cette couche, en recueillant à part ce qui passe de 100 à 110°; on remet dans le ballon la portion passant au-dessous de 100° et le résidu de la distillation, puis on chauffe de nouveau pendant 4 heures, au contact du chlorure de calcium.

Après un nouveau refroidissement, on procède à une seconde distillation, en séparant comme précédemment la fraction 100-110°, et l'on remet encore dans le ballon la première portion et le résidu pour les chauffer une fois de plus pendant 4 heures.

Une troisième distillation fournit encore une petite quantité de produit passant entre 100 et 110°.

On réunit toutes les fractions 100-110° et on les met en contact avec du chlorure de calcium pendant quelques jours.

Un nouveau fractionnement fournit alors une portion très peu importante passant au-dessous de 102°, la majeure partie passant de 102 à 105°, et un résidu très minime.

En laissant en contact avec du sodium pendant plusieurs semaines la fraction passant de 102 à 105°, on enlève l'eau et l'alcool, on résinifie des traces d'aldéhyde et, par une nouvelle rectification, on obtient le diéthylacétal, bouillant à 104°.

Si l'on veut préparer des quantités notables de ce produit, il est bon d'effectuer une série d'opérations successives, en ajoutant aux matières premières les liquides séparés par distillation de l'acétal pur et provenant de l'opération précédente; le rendement peut atteindre alors 90 0/0 de la quantité théorique.

Il est facile de récupérer et de purifier le pétrole et le chlorure de calcium pour les faire servir de nouveau.

Sur la préparation de l'acide pipéronylique à partir du pipéronal; par E. CATTELAIN.

(10.6.1926.)

L'acide pipéronylique :

$$C^6H^3\begin{cases} -COOH & (1) \\ -O\diagdown & (3) \\ \quad\quad CH^3 & \\ -O\diagup & (4) \end{cases}$$

peut être obtenu par oxydation en liqueur alcaline du pipéronal :

$$C^6H^3\begin{cases} -CHO & (1) \\ -O\diagdown & (3) \\ \quad\quad CH^2 & \\ -O\diagup & (4) \end{cases}$$

(Fittig et Mielch (1)) ou de l'isosafrol :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH=CH-CH^3 & (1) \\ -O\diagdown & (3) \\ \quad\;\; >CH^2 & \\ \diagdown O\diagup & (4) \end{cases}$$

(Ciamician et Silber (2)) au moyen du permanganate de potassium.

L'industrie livrant ces deux produits à des prix sensiblement voisins, il était intéressant de rechercher laquelle des deux méthodes permettait d'obtenir les rendements les meilleurs.

1° *Préparation à partir de l'isosafrol.* — Bien que proposée par certains traités classiques, la méthode de Ciamician et Silber n'est cependant pas avantageuse en raison de la formation d'acide cétopipéronylique :

$$C^6H^3 \begin{cases} CO-COOH & (1) \\ -O\diagdown & (3) \\ \quad\;\; >CH^2 & \\ \diagdown O\diagup & (4) \end{cases}$$

acide cétonique dont cette méthode constitue d'ailleurs le mode normal d'obtention. Il se produit en outre en effectuant l'oxydation suivant la technique indiquée par les auteurs une quantité non négligeable de pipéronal échappant à l'oxydation. Rendement (d'après Ciamician et Silber) : 40 0/0.

2° *Préparation à partir du pipéronal.* — Les renseignements donnés par Fittig et Mielch sont très succincts : les auteurs indiquent de verser une solution de permanganate de potassium dans une solution chaude de pipéronal *jusqu'à disparition de l'odeur* de ce dernier. Or, l'odeur très tenace du pipéronal ne disparaît pas complètement, une petite quantité de cet aldéhyde résistant à l'action oxydante du permanganate de potassium. D'autre part, si la quantité de permanganate mise en œuvre est trop élevée, il se produit une oxydation plus profonde portant sur le groupement oxyméthylène. En outre les auteurs ne donnent aucune indication concernant les rendements en acide pipéronylique.

De recherches effectuées au cours d'un récent travail, il résulte que l'on peut obtenir à partir du pipéronal un rendement en acide pipéronylique de 70 0/0 si l'on utilise pour l'oxydatiou d'une molécule d'aldéhyde une quantité de permanganate de potassium correspondant à un dégagement d'oxygène compris entre une molécule et une molécule et demie, en admettant que l'action oxydante de ce sel s'effectue intégralement d'après l'équation :

$$2MnO^4K = 2MnO^2 + K^2O + 3O$$

(1) *Liebigs Ann.*, 1869, t. **152**, p. 40.
(2) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1160.

Les résultats obtenus au cours de nos essais ont été transcrits dans le tableau suivant :

N°	*Pipéronal* quantité employée	*Acide pipéronylique* quantité obtenue	*Permanganate de potassium* quantité utilisée :		Rendement 0/0
			en poids	en cc. de solut. au 1/20	
1	10 gr	3,400 gr	6 gr	120 cc	34 gr
2	10	4,400	9	180	44
3	10	5,760	12	240	57,600
4	10	7,020	15	300	70,200
5	10	6,340	18	360	63,400

La technique que nous utilisons est la suivante : 10 gr. de pipéronal placés dans un flacon d'un litre sont dissous dans 600 cc. d'eau chaude (70-80°); la solution obtenue est additionnée peu à peu en agitant constamment de 15 gr. de permanganate de potassium dissous dans une quantité suffisante d'eau, soit 300 cc. de solution au 1/20e : il se produit une réduction immédiate de la liqueur permanganique en même temps qu'un abondant précipité de bioxyde de manganèse. Après refroidissement la liqueur devenue très alcaline est filtrée à la trompe et la solution obtenue réduite au B.-M. jusqu'à un volume d'environ 500 cc. On laisse au repos pendant 24 heures et l'on filtre à nouveau afin de séparer les cristaux de pipéronal non oxydé qui se sont déposés; on précipite l'acide pipéronylique par un excès d'acide chlorhydrique dilué (soit environ 30 cc. d'acide chlorhydrique à 25 0/0), on laisse reposer et l'on recueille le précipité à la trompe. Après lavage à l'eau distillée et dessiccation, l'acide pipéronylique est purifié par dissolution dans l'alcool bouillant. La purification par dissolution dans l'eau bouillante, utilisée par Ciamician et Silber, n'est pas avantageuse en raison de la très faible solubilité de l'acide pipéronylique dans l'eau à la température de l'ébullition et partant des quantités considérables de ce solvant nécessaires pour en effectuer la dissolution.

TRANSFORMATIONS BIOCHIMIQUES DES MATIÈRES PROTÉIQUES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 14 juin 1926.

Par Jose R. CARRACIDO,
Professeur à l'Université de Madrid.

Mesdames,
Messieurs,

Je dois tout d'abord adresser quelques paroles de gratitude à l'honorable Conseil de cette Société, de glorieuse histoire, ainsi qu'à ses illustres Président et ex-Président, MM. Urbain et Moureu, pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en m'invitant à occuper, à l'occasion de leur fête solennelle de 1926, cette tribune où les chimistes les plus éminents du monde ont apporté des témoignages de leur savoir.

Cet honneur, messieurs, je l'apprécie d'autant plus que je me trouve depuis quelque temps sous le coup d'une pénible impression.

Je viens d'accomplir 70 ans et le mandant inéluctable de la Loi m'oblige à abandonner la chaire que j'ai occupée pendant 45 ans à l'Université de Madrid Ce n'est certes pas sans regret que je résigne mes fonctions de professeur auxquelles j'étais si attaché, et que j'accepte cette retraite, signe précurseur d'une vie qui s'éteint.

Mais votre aimable invitation, vos égards empressés, me font, ponr un moment du moins, oublier ces pénibles impressions, ils me réconfortent, m'encouragent et c'est pour cela que je vous en suis doublement reconnaissant.

J'ai l'intention de vous parler des transformations biochimiques des matières protéiqnes. Le sujet s'écarte peut-être un peu de ceux qui font l'objet de vos séances habituelles. Je ne crois pas cependant qu'il s'éloigne de la chimie pure au point de ne pas intéresser les savants qui s'efforcent par leurs investigations analytiques d'arriver à éclaircir les obscurs processus biochimiques. Et j'ai choisi ce sujet parce qu'il me donne l'occasion de vous exposer quelques points de vue personnels auxquels j'ai été amené en cherchant à établir une classification des albuminoïdes.

Le véritable travail taxonomique n'est pas la distribution artificielle eu groupes pour mieux percevoir les différences des cas par-

ticuliers préalablement agglomérés. C'est plutôt la révélation du fond générique d'où émergent les nuances spécifiques présentant la dérivation en série comme l'image du processus naturel, générateur de l'innombrable variété des êtres et des phénomènes. Le travail de cabinet de celui qui essaie de classifier n'est pas moins profitable que le travail de laboratoire de celui qui cherche des faits nouveaux. L'ingénieur français Chancourtois, en imaginant sa vis tellurique, et Newlands en groupant les éléments chimiques en octaves, préparèrent la classification de Mendeleef d'où sont sorties de transcendantes découvertes.

En cherchant à classifier les albuminoïdes, je n'ai pas poursuivi seulement un but didactique, j'ai encore aspiré avec une ambition peut-être excessive à mettre en évidence certains rapports entre le processus de formation des albuminoïdes et leur rôle dans la production de la vie ainsi que dans les modes de leur activité fonctionnelle. J'estime que la classification naturelle des albuminoïdes doit être nécessairement biochimique, car des substances qu'on ne trouve que dans les êtres organisés, et que ces derniers seuls élaborent, exigent, pour rester fidèle à la vérité, qu'on ne fasse pas abstraction des conditions physiologiques déterminant leur production et leurs variantes au cours des processus vitaux. Réduit-on ces derniers à des processus physico-chimiques? Même dans ce cas, en s'intégrant dans la complexité des actes physiologiques, ils deviennent d'un ordre supérieur, comme les phénomènes météréologiques par rapport à ceux de la Physique pure.

Le fondement le plus positif de la Biologie repose sur les résultats de l'exploration chimique de la matière organisée et de son activité fonctionnelle. Mais les données de l'analyse resteront sans lien et ne pourront par conséquent pas constituer un système fécond de connaissances scientifiques si l'on n'établit aucun rapport entre ces données et les manifestations de la vie dont elles sont solidaires. Etudiées en commun, elles aideront le travail de l'investigateur par un enchaînement analogue à celui que présentent la composition chimique, la morphologie cristalline et la morphologie micellaire.

M. L. Maquenne, dans une remarquable conférence devant cette Société, a fait remarquer que la théorie de la fonction chlorophyllienne de Baeyer est insuffisante parce qu'elle ne tient pas compte du rôle prédominant du protoplasme. Cette critique peut s'étendre à toutes les études de Chimie biologique qui ne seraient pas en même temps biochimiques. L'investigateur, par suite d'une pareille restriction, se trouverait à peu près dans le cas de l'artiste qui croirait que le dessin géométrique suffit à représenter les formes des organismes.

* * *

En 1902 j'ai publié à Madrid ma « *Classification biochimique* des matières albuminoïdes » (1) qui a été reproduite en 1905 dans *Biochemisches Centralblatt* (2). J'ai donné uue conférence sur le même

(1) *Revuista Ibero-Americana de Ciencias Médicas*, t. 7, p. 7.
(2) *Biochem. Centralblatt.*, Bd III, n° 14, p. 414.

sujet, en 1910, à l'Université de Bordeaux. La classification exposée dans la conférence a été alors publiée par la *Revue Scientifique* (1), la *Revue générale des Sciences* (2) et la *Chemiker Zeitung* (3). Dans toutes les éditions de mon *Traité de Chimie Biologique*, j'ai adopté la même classification avec de légères variantes conformément au progrès des connaissances scientifiques (4).

L'œuvre fondamentale des organismes est de se former eux-mêmes et la synthèse chimique du plasma vital précède la synthèse biologique de la prolifération cellulaire. Se basant sur ces données, on a envisagé tous les albuminoïdes comme les termes suprêmes d'un processus ascendant dans lequel s'unissent peu à peu les facteurs intégrants des matières de construction que l'analyse sépare des différents tissus. Dans ma classification, rectifiant cette croyance relative à la genèse des albuminoïdes, j'ai établi le groupe des résultantes de métamorphoses régressives, et l'étude comparée des processus biologiques et des mutations chimiques qui leur correspondent m'a suggéré l'idée qu'une segmentation chimique des protéines intervient dans la construction de certaines formes organiques.

Dans la vie intra-utérine, la kératinisation s'effectue dans des proportions extraordinaires. Elle se manifeste chez le nouveau-né par le poil abondant qui couvre le front et certaines autres parties, dont il ne tarde pas à se déprendre. Comment expliquer cette production superflue de matière kératinique ? Le fœtus, pour se développer, n'a que les matériaux du sang de la mère et que les protéines du plasma comme base pour construire son organisme. C'est aux dépens de ces dernières qu'il doit former ses différents tissus,

(1) *Rev. Scient.*, 28 juillet, 1910, p. 714.
(2) *Rev. Gén. des Scien.*, t. 21, p. 540, 1910.
(3) *Chemiker Zeitung*, II, August, 1910, p. 848.
(4) Certains passages de ma conférence devant se rapporter à la dite classification, je reproduis le texte publié dans la 3e édition de mon *Traité de Chimie Biologique* (1925) qui ne diffère qu'en quelques détails secondaires de l'édition de 1902.

Albuminoïdes produits	par évolution progressive.	Protamines.	
		Protéines.........	Histones.
			Albumines.
			Globulines.
			Fibrines.
		Protéides........	Glycoprotéides.
			Lipoprotéides.
			Phosphoprotéides.
			Nucléoprotéides.
			Chromoprotéides.
	par métamorphoses régressives.	Albumoïdes......	Collagènes.
			Kératiniques.
		Polypeptides par hydrolyse.......	Acidalbumines.
			Alcalialbumines.
			Albumoses.
			Peptones.

entre autres le tissu cartilagineux de son squelette. D'après les travaux de E. Fischer, le glycocolle est l'aminoacide prédominant dans la constitution de la gélatine et il ne contient que de petites quantités de leucine et d'acide glutamique, mais pas la moindre quantité de tyrosine ni de cystine. En échange, les matières kératiniques, d'après Abderhalden, contiennent une grande proportion de leucine, d'acide glutamique, de cystine et de tyrosine, et peu de glycocolle, à l'inverse exactement des matières collagènes. Nous devons considérer les protéines — albumines et globulines — comme des associations harmonieuses de tous les aminoacides formateurs de polypeptides, et les albumoïdes — collagènes et kératiniques — comme des produits de la rupture de cette harmonie, se formant d'une façon simultanée et corrélative sous l'action des ferments, comme lorsque l'eau, agissant sur le sel neutre de l'azotate de bismuth, sépare deux composés inharmoniques : le composé basique qui se précipite, et l'acide qui se dissout.

Pour former le cartilage du squelette fœtal, les composants de la séroalbumine, de la séroglobuline et du fibrinogène, l'amino-acide sulfuré, l'aminoacide phénolique, la tyrosine sont de trop, ainsi que la plupart des acycliques, la leucine et l'acide glutamique, l'organisme en formation les élimine en constituant des matières kératiniques qu'il rejette plus tard, lorsque par le changement de nutrition et de régime de vie le métabolisme se modifie (1).

Le cas exposé n'est pas unique dans l'échelle de la vie. Dans des organismes bien différents de l'organisme humain comme les arthropodes, et parmi ces derniers le ver à soie, par exemple, on remarque que dans la métamorphose de larve à chrysalide il se produit une grande quantité de chitine destinée à constituer l'exosquelette, production qui ne vient qu'après celle du cocon. La fibroïne, matière kératinique composante de la soie brute, nous révèle en s'hydrolysant qu'elle est formée dans de hautes proportions de glycocolle, d'alanine et de tyrosine. De même la gélatine de soie ou séricine, contenue dans le cocon avec la fibroïne, offre dans son hydrolyse des quantités considérables d'alanine, de son dérivé oxhydrylique la sérine, et d'hystidine, représentant l'une et l'autre fibroïne et séricine, une abondante élimination de fragments de matières protéiques.

La grande histolyse qui s'effectue dans l'organisme de la larve, au moment de sa transformation en chrysalide, a comme corrélative la protéolyse partielle des composants des cellules appelées à disparaître, et dans cette régression chimique le carbohydrate aminé, la glucosamine, s'accumule pour former l'exosquelette. Comme conséquence de cette accumulation survient un abondant dégagement d'aminoacides qui sortent unis de l'organisme pour former les albuminoïdes du cocon.

Je pourrais citer d'autres cas pris dans des groupes zoologiques différents et à des périodes critiques de l'évolution des organismes.

(1) R. Carracido. Observations sur le processus chimique de la kératinisation, *Rev. de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales*, T. I, p. 1, 1903.

Mais les exemples donnés suffisent pour nous permettre de comprendre que s'il y a une gradation ascendante dans la synthèse des albuminoïdes, depuis les protamines jusqu'aux protéides, il y a aussi des processus régressifs qui ne finissent pas en produits excrétés, mais bien en groupes que l'organisme utilise encore comme matériaux de construction, pour des fins secondaires, peut-être, mais convenables pourtant, comme les organes de protection et de défense.

Je crois que dans une classification biochimique des albuminoïdes il faut réserver une place au groupe provenant de métamorphoses régressives. Pour exposer la réalité avec ordre et sans partir d'un critérium systématique, on doit, en reproduisant les connexions des facteurs intégrants d'un ensemble, démontrer que diviser n'est pas mettre en morceaux, mais présenter la variété dans l'unité et cela, non seulement dans les dernières ramifications de la classification, mais encore dans les zones de transition des grands groupes comme celle des organismes où se note le passage graduel des invertébrés aux vertébrés. Cette gradation se montre dans les développements successifs des molécules albuminoïdées dès le commencement de la série où les histones nous apparaissent situées entre les protamines et les protéines à cause de leur proportion encore très grande de bases hexoniques et à cause de leur contenu déjà considérable d'autres aminoacides, et elle est sensible jusque dans les groupes prosthétiques des protéides.

* * *

L'hémoglobine, par sa qualité de protéide et par son poids moléculaire considérable, représente un des termes culminants dans la série ascendante des formations albuminoïdées, mais son origine est le résultat d'une dégénération protoplasmique. Le globule rouge, appelé *momie cellulaire* à cause de l'insignifiance de son métabolisme et de son incapacité à se reproduire, procède d'une cellule parfaite, l'érithroblaste, au sein de laquelle se produit l'hémoglobine, au fur et à mesure que le noyau disparaît ou devient inapte aux fonctions qu'il doit remplir. Ce chromoprotéide dé l'érythrocite, au double point de vue de sa constitution chimique et de sa genèse, nous apparaît comme le terme où s'unissent les deux grands groupes de la classification biochimique à la manière des amphibies chez les animaux dont le mode de vie respiratoire est différent.

Nous venons de donner à l'hémoglobine une place intermédiaire entre les albuminoïdes à évolution progressive et les albuminoïdes à métamorphose régressive. Maintenant, rattachant les données de l'analyse chimique *in vitro* à celles fournies par des observations *in vivo*, nous sentons la nécessité inéluctable d'étudier la physiologie des substances contenues dans les organismes non seulement dans le but d'en connaître le rôle fonctionnel, mais aussi pour déterminer leur constitution chimique. Examinant de ce point de vue le chromoprotéide sanguin, je vais me permettre d'exprimer quelques doutes au sujet de la constitution qu'on lui attribue généralement.

On admet comme notion bien établie que l'oxyhémoglobine contient un groupe prosthétique ferrugineux, l'hématine, lequel par la réduction et l'oxydation ultérieure de sa forme réduite, l'hémochromogène, est le véhicule de l'oxygène pour les combustions intraorganiques. Dans la décomposition artificielle du pigment sanguin, c'est en effet ce groupe prosthétique qui se sépare, mais dans l'organisme il se décompose naturellement d'une manière différente, le fer s'unissant à la matière protéinique (ferratine de Schmiedeberg, rubigine de Lapicque) et la bilirubine non ferrugineuse se désagrégeant aussi bien dans les cas producteurs de porphyrinurie (sulfonalisme, saturnisme) que dans les cas d'hématoïdine dans les foyers hémorragiques, il se produit toujours un composé tétrapyrrolique exempt de fer. D'ailleurs l'analyse a mis en évidence que les quantités d'oxygène absorbées et dégagées par le chromoprotéide sont supérieures à celles qui correspondent au groupe prosthétique, d'où il suit logiquement que toute la molécule du chromoprotéide, y compris la globine, est active dans le processus de l'échange gazeux; on doit donc la considérer comme une unité chimique dans laquelle toutes les parties à la fois contribuent au but de l'hématose.

D'autre part, les travaux déjà anciens de Jacquet nous ont appris que la proportion de soufre contenue dans les hémoglobines varie suivant son origine et qu'elle est d'autant plus grande par rapport à la proportion de fer que la quantité d'oxygène consommé par l'animal est plus grande. Pour deux atomes de fer, l'hémoglobine de cheval a quatre atomes de soufre, six celle du chien et neuf celle du poulet. On doit en conclure que pour l'absorption de l'oxygène le rôle du soufre est plus important que celui du fer dans l'albuminoïde respiratoire. Comment agit le soufre pour cette fixation de l'oxygène?

En supposant que le dipeptide dénommé *glutathion* par Hopkins soit un des constituants de la globine, on peut admettre, car il est un puissant coadjuvant des oxydations intraorganiques, qu'il prête son concours à la complexe fonction oxydante de l'oxyhémoglobine, sans aller cependant jusqu'à nier l'existence possible de cette dernière ni l'influence possible aussi du dipeptide *glutamico-cistéinique*. Cependant, sous l'influence d'un autre genre de considérations, je me sens poussé à prendre un chemin différent pour faire une investigation sur le soufre hémoglobinique et son intervention dans l'hématose.

La réaction Michaïlow figure parmi les réactions colorées que l'on cite comme caractéristiques des albuminoïdes. Ceux-ci prennent une couleur rouge de sang artériel sous l'action d'une dissolution de sulfate ferreux, d'acide sulfurique et de quelques gouttes d'acide azotique. Cette réaction est attribuée à un groupe sulfocyanique qui l'engendre de la même manière que les sulfocyanates produisent la leur en agissant sur les sels ferriques. On croit généralement que la couleur rouge est due à la formation du sulfocyanate ferrique. Quant à moi j'incline à supposer qu'elle appartient à un produit d'oxydation engendré par le chlorure ferrique agissant, non par le radical métallique qui le forme, mais par son caractère

oxydant (1). En l'absence de tout composé de fer, l'acide azotique, le bioxyde d'hydrogène, l'eau de chlore et autres oxydants mélangés au sulfocyanate donnent la même coloration que le chlorure ferrique, et lorsque ce dernier la produit, des réducteurs comme l'acide oxalique la font disparaître sans que le sel ferrique soit passé à l'état de sel ferreux puisque le ferrocyanure potassique donne immédiatement un précipité de bleu de Prusse.

Dans le processus dégénératif de l'érythroblaste, la condensation chromatique s'accroît au point de convertir presque totalement en hémoglobine le contenu intérieur du globule rouge dont la membrane, d'après les observations d'Albrecht et les miennes, se recouvre de phosphatites, et cela dans une plus grande proportion chez les mammifères que chez d'autres vertébrés, c'est-à-dire chez les vertébrés à globules sans noyaux plutôt que chez les autres. Il s'ensuit que la matière nucléaire contribue par son acide phosphorique à constituer les lipoïdes phosphorés d'après le degré de la cariolyse. Il est donc logique de supposer, comme dans le processus de la kératinisation déjà cité, un fractionnement de la matière protoplasmique de l'érytroblaste dans les groupes composants des phosphatides rejetés à la périphérie ou bien retenus à l'intérieur du globule comme l'érythrocitine de Posternak, mais tous sans soufre et avec très peu d'azote. Il en est de même pour les groupes composants de l'hémoglobine et aussi surtout pour ceux de la globine sulfoazotée. On objectera peut-être que ces derniers doivent se rapporter exclusivement à la cystéine parce que c'est le seul produit de l'hydrolyse des protéines qu'on y trouve. Il convient néanmoins de rappeler que dans la séparation analytique des aminoacides il y a plus de 20 0/0 de perte qu'il faut nécessairement attribuer à la destruction de groupes incapables par leur faiblesse de résister à la force agressive des réactifs.

D'autre part, la réaction Michaïlow met en évidence l'existence ou la production possible du groupe sulfocyanique dans les matières albuminoïdées. L'origine de la porphyrine n'est pas encore bien connue. Cependant les travaux de Goldman sur les pyrrolcellules (cellules fixatrices des colorants pyrroliques) leur donnent comme origine la moelle osseuse d'où sortent les érythroblastes; et de ce fait on pourra fixer les groupes pyrroliques résultant de la proline. Ces groupes, par la fonction phénolique qu'ils ont acquise en constituant l'association porphyrinique, sont peut-être utiles pour assurer la fixation du fer et pour stabiliser la grande complexité hémoglobinique difficile à se constituer; cette dernière n'apparaît, en effet, qu'aux degrés supérieurs de l'échelle zoologique, chez les vertébrés, et il faut voir avec quelle avarice l'organisme réserve et administre le fer dans le renouvellement des érythrocytes et dans l'efficacité douteuse des médicaments ferrugineux.

Les hémoglobines s'isolent cristallisées, et la formule de leur groupe prosthétique est bien définie; c'est pour cela qu'on les a considérées comme les espèces chimiques les mieux caractérisées

(1) *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, t. 11, p. 193.

du catalogue des substances albuminoïdées et qu'on les a étudiées du point de vue de la Chimie organique. C'est peut-être ce qui empêche de les mieux connaître; la connaissance de la chlorophylle a ainsi été retardée comme l'a démontré Villstätter, parce qu'on s'entêtait à l'obtenir cristallisée. Attirer l'attention sur la genèse biochimique des hémoglobines et sur le développement de leur gigantesque molécule dans le processus régressif qui forme le globule rouge, contribuera sans doute à dissiper des ambiguïtés et à compléter la connaissance du protéide, objet d'un grand nombre d'investigations et dont la constitution est constestée comme nous venons de le voir.

* * *

Ce sont les nucléoprotéides, parfois associés aux lypoprotéides, mais jamais les protéines isolément, qui sont les formateurs de matière vivante. Cela nous pousse à rechercher quel est le rôle des acides nucléiniques dans le métabolisme cellulaire, fondement du processus physiologique. Ces acides sont des éthers complexes de l'acide phosphorique restant en liberté dans les anneaux extrêmes de la chaîne des nucléotides, la troisième valence de l'acide éthérifié. Celle-ci représente un contenu potentiel d'ions hydrogène, mais à réaction presque neutre à cause de l'insignifiance de la dissociation qui correspond à l'état voisin de la neutralité effective, milieu chimique indispensable à la vie. Par suite de l'insuffisance des moyens indicateurs ordinairement employés (tournesol, phénolphtaléine), on affirme généralement que la réaction des humeurs de l'organisme est alcaline. Mais leur prototype, le sang, contient du bicarbonate de soude et du phosphate dissodique, sels de constitution acide; et les moyens en usage pour reconnaître l'acidité ionique, appuyés par les idées émises au sujet de la défense des systèmes *tampons*, mettent en évidence l'existence d'ions hydrogène dans le sang, lesquels, quoique en petite quantité, sont toujours utiles pour le renouvellement de l'air dans les poumons et pour d'autres particularités des échanges matériels.

Pour en revenir aux nucléoprotéides, je crois que les connaissances biochimiques que nous avons actuellement nous permettent de donner à leur formation progressive une place dans l'échelle synthétique qui a comme premier degré l'acide phosphorique.

On sait que des organismes unicellulaires qui se reproduisent par division directe ont besoin, après une série de générations, de l'union de deux individus pour continuer à se reproduire. Cette conjugaison a été appelée *rajeunissement cariogamique* car on a supposé que la diminution de la matière nucléaire était la cause de l'impuissance et que la jonction, la fusion des deux cellules conjuguées, engendrait une nouvelle cellule suffisamment dotée de nucléine.

Calkins plus tard a remarqué qu'en cultivant les microbes dans un bouillon de bœuf avec des phosphates, la reproduction continue sans qu'il soit besoin de conjugaison.

L'explication en est que le liquide employé dans cette culture

contient les facteurs constituants de l'acide nucléinique et l'on connaît bien le rôle de l'acide phosphorique dans la fermentation alcoolique. Dans cette fermentation il ne faut pas seulement considérer l'acte chimique de la décomposition du sucre, mais aussi le processus vital des *sacharomyces* qui croissent et se multiplient dans le liquide où forcément ils travaillent comme des esclaves de la profession tout en se prêtant aux actes synthétiques de la reproduction cellulaire, actes constructeurs des matières protoplasmiques.

Le noyau est l'organe anabolique par excellence dans la cellule. Il retient dans une combinaison plus ou moins faible, selon le degré de complication moléculaire, les substances nutritives et même celles qui ne le sont pas, comme le démontre la préparation, par procédé biologique, de nucléines métalliques (celle de la lévurargire, par exemple).

Mais le principe de ce pouvoir de rétention doit être attribué à l'acide phosphorique. Celui-ci sature ses deux acidités fortes en formant, avec des produits des protéines décomposés, les acides nucléiniques, sans combinaisons ionisées; la troisième acidité reste en réserve pour le développement graduel des nucléoprotéides qui s'effectue aux dépens de l'acidité ionique. Ce qui nous porte à le croire, c'est l'apparition, dans la phase reproductive, de la prétendue chromatine résultante de la disgrégation des molécules protéiniques, la valeur de l'acidité potentielle augmentant au point d'être teinte par les colorants basiques, caractéristique actuelle de la chromatine supposée. Dans chaque espèce cellulaire le cytoplasma et le noyau se montrent en relation constante et l'accroissement de ce dernier s'arrête au moment où le rapport quantitatif devient le rapport spécifique. Il suffit d'affirmer l'existence d'une pareille relation constante pour penser immédiatement, comme dit Loeb, aux réactions réversibles productrices d'équilibres chimiques, et être persuadé que la synthèse de la matière vivante est soumise aux lois qui régissent les transformations matérielles. L'acidité potentielle du groupe libre de l'acide phosphorique dans le nucléinique joue un rôle important dans la constitution du complexe système harmonique, et l'on peut l'invoquer comme appui ou la rejeter à volonté.

Sur le nucléinique pris comme base, les nucléoprotéides se développent jusqu'à leur complexité maxima ; au cours de la croissance de la cellule, l'acidité potentielle diminue, et dans la période catabolique par excellence de la phase reproductive ils rétrogradent en se simplifiant et récupèrent l'acidité.

Il ne faut pas s'étonner de ce qu'une substance minérale aussi simple que l'acide phosphorique soit dotée d'une si grande importance dans la vie. On remarque, en effet, toutes les fois qu'on observe dans un cercle plus étendu, l'influence biogénétique de certains radicaux métalliques unis aux protéines, mais celles-ci, semble-t-il, leur servent uniquement pour conserver l'état colloïdal. Pour appuyer cette assertion on peut invoquer les recherches de G. Bertrand sur le manganèse et le zinc dans la matière organisée, celles de Moureu et Dufraisse qui nous ont fait connaître

l'action de l'iode comme antioxygène, et nous pourrions ajouter celles de A. Gautier qui ont confirmé l'existence des nucléines arsénicales.

Excusez-moi si, entraîné par le courant des recherches auxquelles je viens de faire allusion, je donne libre cours à mon imagination et m'envole vers le règne de l'hypothèse. Le nombre des espèces qui forment le contenu de la Chimie organique a pu s'accroître jusqu'au chiffre considérable qui le représente aujourd'hui parce que le carbone est tétravalent. Pour la même raison, le nombre des composés du silicium ne devrait pas être inférieur. Il est déjà très élevé dans la grande variété des silicates naturels dont la chimie, encore incomplètement développée, s'annonce comme pouvant être aussi complexe que celle du carbone; et l'analogie des deux éléments se trouve confirmée du point de vue des structures chimiques dans lesquelles certains schémas, représentant la minéralogie, ne diffèrent guère de ceux qui représentent la biologie.

Je ne crois pas absurde de supposer qu'au commencement reculé de la vie le carbone et le silicium ont contribué à la formation de la matière organisée. Nous en avons une preuve dans les fossiles abondants des diatomées. Et je suis aussi porté à croire que les proportions de silicium que contiennent encore les organismes sont des vestiges survivants de l'œuvre plasmatrice de ces deux éléments aux premières périodes de la biogénèse, tandis que vers la fin, le carbone est arrivé à prédominer, à cause probablement de son union avec l'azote, pour former des composés cyaniques générateurs des matières protéiques, d'après le processus que j'ai indiqué dans un travail antérieur, la « Philogénie chimique de la molécule albuminoïde » (1).

Les corps intégrants de la matière vivante ne sont pas les seuls capables de la former, mais ce sont les plus appropriés à la nécessité primordiale des changements matériels incessants qui s'effectuent d'une manière si facile dans les organismes. Et, pour satisfaire ce besoin d'éviter l'agression des réactifs, les catalyseurs surtout interviennent ainsi que d'autres agents proprement chimiques tels que l'acide phosphorique des acides nucléiniques, caractérisé par une grande acidité potentielle et une acidité ionique très faible.

* * *

Toutes les considérations que je viens d'exposer doivent être regardées comme des arguments apportés à l'appui de la classification des albuminoïdes que j'ai publiée il y a 21 ans. Depuis lors, j'ai vu que les auteurs de traités de Chimie biologique ont présenté des classifications variées, mais de plus en plus semblables à la mienne qu'ils n'ont pourtant pas citée, à l'exception du savant professeur de Lille, M. E. Lambling, dans son excellent « *Précis de Biochimie* ». Loin de moi la pensée que cette omission ait pu être volontaire. Elle est due certainement au manque de diffusion des travaux scientifiques espagnols. Quoi qu'il en soit, je suis heureux

(1) *Rev. Scient.*, octobre 1920, p. 711.

de voir confirmé, par des savants éminents, mon projet de classification des substances les plus complexes de la Chimie. Ce n'est point l'intention de rappeler la date à laquelle a pu paraître mon tableau taxonomique, mais plutôt le désir de signaler l'importance des données fournies par l'examen des processus biologiques pour étudier des transformations de la matière organisée, c'est ce désir, dis-je, qui m'a poussé à faire cette conférence basée sur des observations générales et non point sur des données expérimentales.

A la cérémonie du Centenaire des découvertes de Chevreul sur les corps gras, M. Moureu termina son discours par les paroles suivantes : « La Chimie organique provient des sciences naturelles et, si elle arrivait un jour à renier son origine, elle aurait, malgré sa noblesse, un air de parvenue sans aucun avantage et en outre elle se séparerait d'un élément fécond de vitalité nouvelle et de progrès. » Ce jugement si exact et si bien exprimé s'applique mieux à la Chimie biologique qu'à la Chimie organique, car on sait que les polypeptides synthétiques sont encore bien loin de représenter les micelles des albuminoïdes qui sont, dans l'analyse physico-chimique de la matière vivante, les unités à processus métabolique. De plus, l'étude ultramicroscopique de l'état micellaire, selon la technique du naturaliste, procure des données fécondes pour des recherches ultérieures, comme celles du signe de sa charge électrique, de son degré d'hydrophylie et de son coefficient d'adsorption en égard aux substances dissoutes dans le liquide intermicellaire.

A partir du moment où la réaction du biuret disparaît dans l'hydrolyse des albuminoïdes, les frontières de la Chimie biologique, dit-on, sont franchies. Mais dans ses transformations correspondantes au processus évolutif des organismes et à leur activité fonctionnelle, la Chimie de la vie ne peut pas plus se séparer de la Biologie que la métallurgie ne peut se passer de la Minéralogie comme base.

C'est cet enchaînement qui m'a fait établir la classification *biochimique* des albuminoïdes. Et persuadé que c'est une classification naturelle (je ne suis pas assez présomptueux pour la qualifier d'unique), je me suis permis de vous en exposer les fondements et tout ce que je souhaite, c'est que vous les trouviez dignes d'intérêt, après m'avoir écouté avec une si bienveillante attention.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUILLET 1926.

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Terrutaro OGATA, Sin iti KAWAI, Eichii FUNAKUBO, Shiro AKABORI, Tetsuo NOZOÉ, Gabriel PÉREZ, Edouard SUAU, R. SPATZ.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M Pierre-Albin MARMASSE, pharmacien de 1re classe, 84, avenue Emile-Zola, à Paris, présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

MM. Harusada SUGINOMÉ, professeur-adjoint, et Shin-ichi MORIO, maître de Conférences à l'Université Tohoku, Sendai, Japon, présentés par MM. V. GRIGNARD et NOMURA.

M. Jacques AHVESENQ, ingénieur-chimiste licencié ès-sciences, préparateur à l'Institut d'hydrologie, à la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Ch. MOUREU et LEPAPE.

M. Paul FOUBHANS, assistant volontaire à l'Institut de bactériologie de Strasbourg, présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

M. André-Gabriel-Edouard TARDIEU, 1 *bis*, place des Saussaies, Paris 8e, présenté par MM. COURTOT et PETITCOLAS.

M. ANGLA, ingénieur-chimiste I. C. T., licencié es-sciences, 6, rue de Périole, à Toulouse, présenté par M. J. F. DURAND et DESBOURDES.

M. E. KAHANE, ingénieur-chimiste I. C. P., 242, rue Croix-Nivert, Paris 15e, présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

M. Roberto F. RECODER, étudiant en chimie, Guanacache, 5452 à Buenos-Aires, présenté par MM. ABELEDO et DEULOFEU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Effect of Nutrient Conditions on colloïdal properties of certain vegetable Crops, de John W. Crist.

Arquitectura molecular de los agentes terapéuticos, de Obdulio Fernandez.

Logik der morphologie in rahmen einer logik der gesamten biologie, de A. Meyer (*Editeur* : Julius Springer, Berlin).

Un pli cacheté (nº 441) a été déposé par M. CAMPARDOU à la date du 16 juillet 1926.

Complexes du chrome avec les acides aminés.

M. Sarkar expose ce qui suit :

Etant données les couleurs anormales, les comportements analytiques anormaux et la faible solubilité dans l'eau, on peut envisager les sels de chrome et des α-amino-acides, tels que la glycine, l'asparagine, etc., comme des *sels complexes internes.*

Le mécanisme de formation des sels ne peut être expliqué par les formules de constitution proposées par MM. Florence et Couture pour les sels violet et rouge de chrome et de glycocolle et ceux de l'asparagine, les auteurs n'ayant pas tenu compte du fait qu'il s'agit d'une double décomposition.

D'après le système de Werner ces sels peuvent être formulés comme ci-dessous.

Sel rouge de chrome et de glycocolle :

```
[        NH²          NH²          ]
   CH²                      CH²
        COO—Cr—OOC                 ] 1,5 H²O
        COO      NH²
            CH²                    ]
```

Sel violet de chrome et de glycocolle :

```
[       NH²           OH            NH²          ]
  CH²                                      CH²
        COO—Cr————OH————Cr—OOC
        COO     NH²    COO      NH²
            CH²            CH²                   ]
```

Sel de chrome et de l'asparagine :

```
[                      NH²          NH²                            ]
  NH²-CO-CH²-CH                           CH-CH²-CO-NH²
                       COO—Cr—OOC                                  ] 1,5 H²O
                       COO      NH²
                          CH-CH²-CO-NH²                            ]
```

Sur la graisse de Calmar.

MM. Emile André et Henri Canal, présentent une communication sur la graisse de Calmar, *Todarus sagittatus Lk.* mollusque céphalopode de petite taille couramment vendu sur les marchés parisiens.

Les auteurs ont étudié séparément les graisses qu'ils ont extraites des diverses parties du corps du Calmar.

La tête et les tentacules en contenaient 1,25 0/0, le sac viscéral et les nageoires 1 0/0, les viscères (tube digestif et ses annexes) et glandes génitales en contenaient 10 0/0.

Les conclusions que MM. André et Canal croient pouvoir tirer de leur étude sont les suivantes : Le calmar n'accumule pas de graisses de réserves dans son organisme. Tout au contraire il transforme en substance musculaire celle qu'il trouve dans ses aliments. (Le contenu stomacal des animaux disséqués était constitué par une bouillie huileuse rose). Les muscles de la majeure partie du corps de ces mollusques ne contiennent que fort peu de graisses et celles-ci sont constituées par un mélange de cholestérides et de glycérides (graisses protopiasmiques). Les alcools aliphatiques saturés ou non n'existent pas dans la graisse de calmar.

Comme le cachalot se nourrit de grands céphalopodes congénères dn calmar, il est permis d'inférer qu'il imprime lui-même aux graisses de réserve et de protection qui abondent dans son organisme le caractère si particulier (éthers d'acides gras et d'alcools aliphatiques de haut poids moléculaire) qui les distinguent nettement des autres corps gras.

A la suite de cette communication une discussion a lieu à laquelle prennent part MM. Fourneau et Ch. Moureu.

La non réversibilité de la maltase des mucédinées.

M. Colin rappelle et critique les expériences déjà anciennes de Croft-Hill sur la réversibilité de la maltase de levure ; il expose ensuite les résultats qu'il a lui-même obtenus avec la maltase des Mucédinées. Celle-ci conduit l'hydrolyse du maltose jusqu'à son terme et ne provoque aucune espèce de condensation dans les solutions concentrées de glucose ; son action n'est donc pas reversible.

A la suite de cette communication une discussion a lieu à laquelle prennent part MM. G. Bertrand et Bougault.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

Séance du 16 Juillet 1926.

Présidence de M. Sisley, *président.*

Diazo-réaction de Derrien et étude de l'action du réactif picrosodique d'Abderhalden et Komm sur la soie.

MM. A. Morel et A. Siméon signalent que, pour guider leurs essais de préparation des 2.5-dioxopipérazines à partir de la soie par les techniques d'Abderhalden, ils ont appliqué la diazo-réac-

tion de Derrien, laquelle est négative dans le cas de la créatinine, de l'éther acétylacétique et de la cyclo-glycylglycine, à l'étude du liquide réactionnel, provenant du chauffage de la soie avec le réactif picrosodique aqueux d'Abderhalden et Komm, qui lui communique une coloration rouge, qu'Abderhalden (*Zeit. physiol. Ch.*, t. **139**, p. 181; t. **146**, p. 147 et t. **151**, p. 145) utilise, si elle peut être obtenue en dehors de la présence de matières riches en cystine et en sucres, pour confirmer les multiples preuves qu'il a présentées de la structure anhydridique des protéines.

Ils ont pu, grâce à cette diazo-réaction y mettre en évidence de l'acide picramique, mais en quantités extrêmement minimes, beaucoup plus petites encore dans le cas de la fibroïne et des soies décreusées du commerce que dans celui des grèges et surtout des grès, beaucoup plus faibles aussi que dans d'autres matières protéiques, comme la fibrine du sang et les productions épidermiques : crins, plumes et laines, textile, dont un échantillon purifié a été examiné de ce point de vue avec M. G. Rey, élève du professeur Meunier, à qui sera réservée une étude plus complète de cette matière kératineuse.

Comparées à l'intensité de la teinte rouge, prise et retenue après divers lavages par la fibre, même lorsque l'acide picrique a été purifié par la technique de Bénédict, elles donnent l'impression qu'elles ne représentent dans le cas de la soie qu'une fraction des phénomènes de coloration observés.

A la suite de la communication de MM. Morel et Siméon, M. G. Rey fait remarquer que poursuivant, depuis longtemps déjà, sons la direction de M. le professeur Meunier, un travail relatif à la constitution et à certaines propriétés de la laine, il a été amené à étudier avec lui la réaction picrique d'Abderhalden sur cette fibre.

Si l'on applique le mode opératoire d'Abderhalden à la laine neutre, non blanchie, on constate qu'il conduit rapidement à une réaction positive, alors même que l'on utilise de l'acide picrique chimiquement pur. Les auteurs ont. d'ailleurs. vérifié que cette réaction n'était pas spéciale à l'acide picrique, mais que les nitrophénols en général, et même certains dérivés nitrés de carbures ou d'amines, comme le métadinitrobenzène, conduisaient à une réaction analogue à celle d'Abderhalden.

Si on examine, en particulier, le cas de l'acide picrique, la coloration rouge brun est due à la transformation, par réduction, de l'acide picrique en acide picramique. Cette réaction est due à l'action des sulfures alcalins qui prennent naissance lorsqu'on soumet la laine à l'action du carbonate de soude dans les conditions où ce réactif intervient dans la réaction d'Abderhalden.

Cette formation de sulfure alcalin est extrêmement nette en raison de la teneur élevée en soufre de la laine (3.4 0/0 d'après les dernières déterminations de Trotman). La formation des sulfures alcalins est indispensable pour que la réaction se manifeste et cette formation est facile à suivre en utilisant, par exemple, la réaction au plombite de sodium.

Si l'on effectue la réaction picrique d'Abderhalden sur la cystine,

elle-même, on constate que la réaction positive apparaît beaucoup plus lentement que dans le cas de la laine et, en même temps d'ailleurs, on constate que la réaction des sulfures par le plombite est également beaucoup plus lente.

On verra ultérieurement, en ajoutant cette observation à quelques autres, les conclusions qu'il est possible d'en tirer au sujet de la forme sous laquelle se trouve le soufre dans la laine.

Les auteurs font remarquer également que la réaction d'Abderhalden est venue s'ajouter à toute une série d'autres réactions qu'ils publieront sous peu, pour mettre en évidence les phénomènes qui prennent naissance lorsque la laine est soumise à l'action de la lumière.

En effet, on constate qu'avec la laine insolée, la réaction d'Abderhalden est infiniment plus rapide qu'avec la laine non insolée. La différence est encore plus accusée si l'on ajoute la diazo-réaction de Derrien à la réaction picrique d'Abderhalden.

Il y a lieu de signaler, enfin, que la laine blanchie au soufre donne instantanément, comme il était facile de le prévoir, une réaction positive avec le réactif d'Abderhalden. Il en est de même de la laine ayant subi une altération par suite d'opérations industrielles mal réglées qui agissent sur la labilité du soufre, de telle sorte que cette réaction peut être jointe à celles déjà connues pour suivre l'intensité de l'altération de la laine au cours des différentes opérations.

MM. A. Seyewetz et E. Chaix ont étudié les réactions engendrées par les hypochlorites dans la décoloration à froid en milieu acide des colorants azoïques.

Les auteurs ont fait agir une solution titrée d'eau de Javel sur une solution également titrée de colorant à une température inférieure à 10° jusqu'à ce qu'il y ait excès persistant d'oxydant, puis ils ont étudié les produits de dédoublement du colorant. Leurs essais ont porté sur des types de colorants choisis dans les diverses classes de mono et de polyazoïques. Les produits qu'ils ont pu isoler au cours de ces réactions les ont conduits aux conclusions suivantes :

a) Les composés azoïques non colorants qui ne renferment pas de groupements auxochromes comme l'azobenzène et l'azotoluène, résistent à l'action oxydante, à froid, de l'eau de Javel en milieu acide.

b) Tous les colorants azoïques expérimentés quelle que soit leur condensation ou les substitutions qu'ils renferment se scindent à la soudure de l'azote du dérivé azoïque la plus rapprochée du résidu d'amine ou de phénol en régénérant le dérivé diazoïque initial en même temps qu'il y a oxydation et chloruration du résidu d'amine ou de phénol pour donner naissance à des produits de composition variable suivant la nature des substitutions de cette amine ou phénol. Si on laisse la température s'élever, le diazoïque formé se décompose lui-même avec production de phénol qui peut réagir sur le diazoïque non décomposé ou sur les dérivés quinoniques formés.

c) Dans le cas des aminoazoïques, si l'amine copulée est primaire comme avec l'aminoazobenzène, il se forme de la quinone et du chloranile, mais si cette amine est tertiaire, comme dans l'orangé III, il y a en outre dégagement d'amine grasse tertiaire.

La réaction est moins simple avec la diphénylamine dans l'orangé IV par exemple, et l'amine donne naissance à des produits d'oxydation complexes sans formation de quinones, mais avec production d'une petite quantité de diphényle.

Enfin, dans le cas d'une métadiamine, comme dans la chrysoïdine, on obtient vraisemblablement une quinone aminée qui n'a pas pu être identifiée à cause de la difficulté que présente sa purification.

d) Avec les oxyazoïques le résidu phénolique donne naissance à du chloranile, s'il s'agit d'un monophénol comme avec la tropéoline Y, et à une oxyquinone chlorée dans le cas d'un diphénol comme la chrysoïne, à une α-naphtoquinone chlorée si l'oxydation porte sur un résidu d'α-naphtol comme pour l'orangé I, enfin à une dihydro-β-naphtoquinone dichlorée et à une petite quantité de dioxyquinone avec l'orangé II où le β-naphtol remplace l'α-naphtol.

Lorsque le phénol renferme un ou plusieurs groupes sulfuriques, on obtient des quinones mono ou polysulfoniques.

e) Les azoïques pour mordants, tel que le jaune anthracène RN, qui provient de l'action de l'acide salicylique sur le diazoïque de la *p*-nitraniline, régénère ce diazoïque, et le résidu d'acide salicylique se transforme en trichloroquinone carboxylée.

f) Les polyazoïques dérivés des aminoazoïques diazotés régénèrent les diazoïques initiaux ayant servi à leur préparation, et les résidus d'amines et de phénols qui leur sont copulés donnent des produits d'oxydation analogues à ceux que l'on obtient à partir des monoazoïques.

g) Les polyazoïques tertiaires, tels que le jaune solide diamine 3 G, qui proviennent de la soudure de deux molécules d'azoïques par un résidu d'urée, donnent en même temps que la réaction générale des azoïques un dégagement de CO^2 et soudure des deux atomes d'azote de l'urée pour former le dérivé tétrazoïque du diaminoazobenzène.

h) Les polyazoïques provenant de diamines se comportent comme les monoazoïques. Il y a régénération du dérivé tétrazoïque de la diamine initiale et formation de produits d'oxydation analogues à ceux que l'on obtient avec les monoazoïques.

i) Les dérivés de la pyrazolone tel que la tartrazine sont scindés en diazoïques et en pyrazolone qui résiste à l'oxydation.

M. J. Dœuvre a essayé d'obtenir l'organomagnésien de l'iodacétal, reprenant ainsi la réaction signalée antérieurement par Losanitsch (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 4046; 1909), qui indique que le magnésium réagit sur l'iodacétal en présence d'éther anhydre.

L'auteur a essayé de préparer l'iodacétal par remplacement de Cl par I dans le chloracétal. Les essais effectués avec NaI dans l'acétone n'ont donné que des rendements dérisoires. L'emploi du

mélange ($I + IO^3H$) sur l'acétal a donné un rendement de 35 0/0 en iodacétal après un contact de 2 semaines.

L'iodacétal, mis en contact avec du Mg. de l'éther anhydre et une trace d'iode, donne lieu à une réaction très régulière et séparation de deux couches liquides. Après addition d'acétone, il a été obtenu les produits suivants : oxyde de vinyle et d'éthyle, alcool éthylique et un produit visqueux incristallisable bouillant au-dessus de 200° sous 5 m/m.

L'organomagnésien semble donc s'être fait en donnant le complexe ci-après :

$$CH^2{-}CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ O{-}C^2H^5 \end{cases}$$
$$\text{(liaison pointillée de } CH^2 \text{ à } O\text{)} \quad \vdots \quad MgI$$

Ce complexe très instable se dédouble en oxyde de vinyle et d'éthyle et C^2H^5OMgI qui agit comme agent de condensation sur l'acétone.

En appliquant à la méthylpropylcétone la méthode de Barbier, c'est-à-dire, en faisant tomber sur du magnésium la solution éthérée d'iodacétal et de cétone les résultats ont été identiques; obtention d'oxyde de vinyle et d'éthyle, de C^2H^5OH et des produits de condensation de la méthylpropylcétone.

M. J. Dœuvre a constaté qu'en faisant agir sur du magnésium (1 mol.) un mélange de C^2H^5Br (2 mol.) et du butyrate d'éthyle (1 mol.) il ne tarde pas, soit après un léger chauffage, soit après addition d'une trace de brome, à se déclencher une réaction très vive qui se continue d'elle-même par l'addition du mélange réactionnel. Durant l'opération il se dégage de l'éthane (1/6 mol.). La masse liquide devient légèrement visqueuse et la réaction est terminée par un chauffage d'une heure à légère ébullition.

Après avoir décomposé par de la glace en milieu acide et traité à la manière habituelle on obtient les produits suivants : du bromure d'éthyle; vers 75° quelques décigrammes d'un composé à fonction aldéhyde qui est vraisemblablement du butanal; du butyrate d'éthyle, du diéthylpropylcarbinol (1/4 mol.), quelques décigrammes de butyrate de butyle.

L'éther sel par son atome d'oxygène oxydique, a donné naissance à un complexe oxonium magnésien qui a réagi sur le butyrate non entré encore en réaction et, en outre, il s'est produit, pour une faible portion, une transposition partielle des valences principales en valences supplémentaires et inversement, pouvant donner naissance au complexe oxonium suivant :

$$\begin{matrix} C^3H^7{-}C & & & & C^2H^5 \\ \vdots\vdots & \diagdown & & \diagup & \\ O & & O & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ BrMg & & & & C^2H^5 \end{matrix}$$

qui est un magnésien de bromure d'acide conduisant après action de l'eau au butanai et à son produit de condensation le butyrate de butyle.

Le butyrate de méthyle réagit de même sur $n.C^3H^7Br$ pour donner des résultats identiques avec dégagement d'un mélange équimoléculaire de propane et de propylène.

Le lévulate d'éthyle et C^2H^5Br, après addition d'une trace d'iode et d'acétate d'éthyle donnent le corps suivant :

```
CH3-C-CH2-CH2
   / \      |
C2H5  O----CO
```

et en outre une petite quantité d'un composé répondant vraisemblablement à la formule :

```
CH3-CO-CH-CH2-COOC2H5
       |
   CH3-C--O--CO
       |     |
      CH2---CH2
```

Liquide incolore bouillant à 197-199° sous 5 m/m.

$$D_4^{16,7} = 1,138 \qquad n_{16,7}^{D} = 1,4701.$$

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 110. — Sur l'oxydation de l'acide pyruvique par les ions métalliques. Détermination quantitative des formes éno et céto; par Claude FROMAGEOT.

(7.6.1926.)

J'ai montré avec Victor Henri (1), que le spectre d'absorption ultra-violet de l'acide pyruvique, en solution aqueuse, indique nettement l'existence, dans certaines conditions, des deux formes tautomères éno et céto; la proportion de forme éno, négligeable dans l'acide pur, croît avec la dilution et le p_H pour devenir très notable, à partir de la dilution correspondant à une concentration 0,01 M. Les données spectrographiques ne permettaient pas de détermination quantitative absolue. Ces résultats ont été récemment con

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. 37, p. 845.

firmés par P. Pascal (1) au moyen d'une méthode tout à fait différente. Calculant la susceptibilité moléculaire de la forme cétonique et celle de la forme énolique, cet auteur montre que la valeur de la susceptibilité moléculaire de l'acide pyruvique est comprise entre les valeurs correspondant aux deux formes éno et céto ; il indique, en outre, des proportions de formes éno et céto, mais il se hâte d'ajouter qu'il considère les valeurs de ces proportions comme tout à fait douteuses. Nous verrons dans la suite de ce travail que l'on peut calculer les proportions des formes éno et céto renfermées dans une solution donnée, et que ces proportions sont très éloignées de celles auxquelles Pascal a pu penser.

Au cours d'un travail sur l'oxydation de différentes substances organiques, j'ai été amené à comparer l'oxydation des deux formes tautomères de l'acide pyruvique, et à rechercher si cette oxydation présentait quelque différence. J'ai pris comme oxydant des ions métalliques à valence variable ; les expériences faites avec du fer, du thallium et du cérium ont permis la comparaison de solutions d'acide pyruvique, les unes ne renfermant, pratiquement, que la forme céto, les autres constituées par un mélange des formes éno et céto.

Technique.

On sait que le potentiel d'oxydation-réduction de systèmes oxydants réversibles consistant en ions métalliques à valence variable, est donné par la formule :

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(re)}$$

où π_0 est le « potentiel normal » du métal, n le nombre d'électrons nécessaire au changement de valence, (ox) et (re) les activités respectives des deux degrés oxydé et réduit du métal.

Le schéma d'après lequel les ions métalliques agissent comme oxydants en présence d'eau, est le suivant :

soit un métal M de valence p, susceptible par gain de n électrons, ou, ce qui revient au même, par perte de n charges positives, de passer de la valence p à la valence p-n, donnant lieu à la réaction :

$$M^{p} \rightarrow M^{p-n} + n \oplus$$

si ce métal est en présence d'eau, la réaction suivante sera susceptible de se produire :

$$n \oplus + \frac{n}{2} H^2O \rightarrow nH^+ + \frac{n}{2} O$$

et, en groupant les deux réactions :

$$M^{p} \rightarrow M^{p-n} + nH^+ + \frac{n}{2} O$$

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 396.

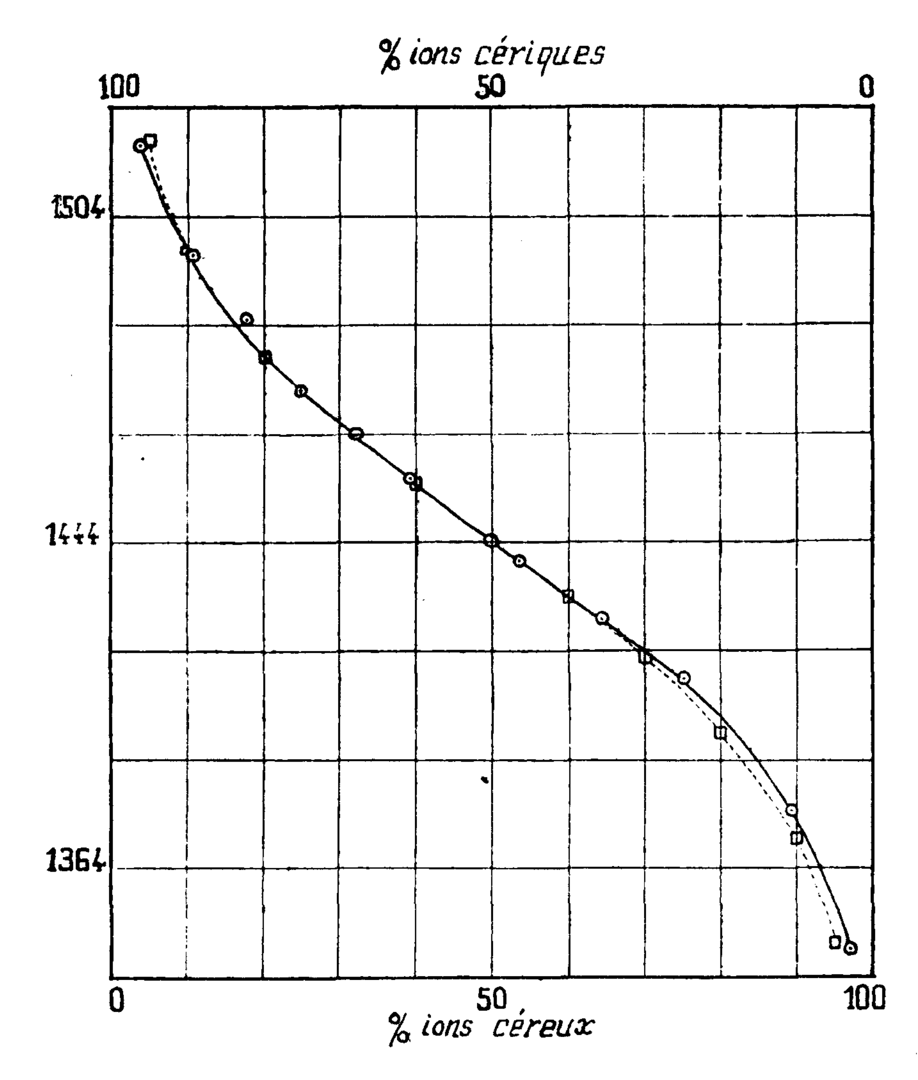


Fig. 1. — Courbe représentant la valeur de π en fonction de la valeur $\frac{(ox)}{(re)}$ dans le cas du cérium. La courbe en trait plein est celle que j'ai obtenue expérimentalement (Ce 0,0007 M dans SO^4H^2 0,05 M); la courbe en pointillé est la courbe théorique calculée en prenant $\pi_0 = 1,444$ v.

on voit que l'on a mise en disponibilité d'oxygène provenant de l'eau entrée dans la réaction.

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques, à ce point de vue, de chacun des métaux employés ici.

Les métaux que nous venons de passer en revue, se classent

TABLEAU I.

Nature métal.	Réaction de réduction en milieu acide	Formule donnant la valeur de π à la température de 20°	Valeurs de π_0 — trouvées dans la littérature: Conditions	Auteurs	π_0	Valeurs de π_0 — d'après les mesures faites au cours du présent travail: Conditions	π^0
....	$Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + \oplus$	$\pi = \pi_0 + 0{,}058 \log. \frac{(Fe^{+++})}{(Fe^{++})}$	Chlorures faiblement acide	Peters (1)	0,714	Chlorures 0,01 M dans HCl 0,1 M	0,706
			Sulfates faiblement acide	Peters (1)	0,663	Sulfates 0,005 à 0,01 M dans SO^4H^2 0,05 M	0,674
allium .	$Tl^{+++} \rightarrow Tl^{+} + 2 \oplus$	$\pi = \pi_0 + 0{,}029 \log. \frac{(Tl^{+++})}{(Tl^{+})}$	Sulfates dans SO^4H^2 0,982 M	Grube et Hermann (2)	1,211	Sulfates 0,001 à 0,005 M dans SO^4H^2 0,05 M	1,203
ium ...	$Ce^{++++} \rightarrow Ce^{+++} + \oplus$	$\pi = \pi_0 + 0{,}058 \log. \frac{[Ce^{++++}]}{[Ce^{+++}]}$	Sulfates 0,2 M dans SO^4H^2 M	Fœrster (3)	1,45	Sulfates 0,005 à 0,05 M dans SO^4H^2 0,05 M	1,444

) *Zeit. phys. Ch.*, 1898, t. **26**, p. 193.
) *Zeit. Elektroch.*, 1920, t. **26**, p. 291.
) *Elektrochemie Wasseriger Lösungen* (2ᵉ édit.), 1915, p. 179.

donc d'après leurs « potentiels normaux » d'oxydation dans l'ordre suivant :

Métal	π_0
Ce	1,444 v. (1)
Tl	1,203
Fe	0,674

Il convient de noter ici que si, à une solution d'ions cériques on ajoute des ions ferreux, les ions cériques seront réduits, pratiquement complètement, à l'état céreux, pendant que les ions ferreux passeront à l'état ferrique. On verra plus loin, à propos du dosage de la quantité d'oxygène que peut fournir une solution d'ions cériques, l'utilité de cette remarque.

Si on introduit une substance organique réductrice, telle que l'acide pyruvique, dans un système d'oxydo-réduction semblable à ceux que nous venons de décrire, on a en représentant par R la substance organique, et par Ro ses produits d'oxydation :

$$R + ox \rightarrow Ro + re$$

et, la valeur du rapport $\frac{(ox)}{(re)}$ diminuant, celle de π diminue, et la chute de π permet de suivre la réaction d'oxydation.

Il importe, évidemment, d'éviter le plus possible la possibilité de formation de complexes entre *ox* et l'acide pyruvique. On y arrive en se plaçant en milieu acide, en outre, on diminue la sensibilité du système à la formation de complexes, et on l'augmente à l'oxydation en prenant le rapport $\frac{(ox)}{(re)}$ très grand. Enfin, disons sans insister que l'étude de l'influence des variations de concentrations respectives de l'acide pyruvique et des ions métalliques, permet de distinguer, et par conséquent d'éliminer, les cas, très rares d'ailleurs dans ces conditions, où il y a formation de complexes.

L'élément permettant la mesure des différences de potentiel est constitué par une électrode au calomel 1/10 normale, opposée à un système formé d'un flacon spécial renfermant la solution étudiée, où plonge une électrode tournante en platine; le flacon a la forme représentée par la figure 2. L'électrode consiste en un fil de platine non platiné, de 5 centimètres de long environ, enroulé en spirale et soudé à un tube de verre. Cette électrode de platine est préparée de la façon suivante : elle plonge pendant 10 minutes dans HCl bouillant, puis est rincée à l'eau de conductivité, chauffée au rouge dans une flamme d'alcool méthylique, puis lavée immédiatement avec de l'eau de conductivité et aussitôt plongée dans la solution dont on veut mesurer le potentiel :

L'élément de comparaison est une pile au cadmium de F. E. M. égale à 1,018 v.

Le liquide intermédiaire entre le flacon-électrode et l'électrode au

(1) Valeur mesurée contre l'électrode d'hydrogène normale.

calomel, est une solution de KCl 3,5 M.; la différence de potentiel aux jonctions liquide/liquide est alors négligeable.

La mesure de la F. E. M. de l'élément ainsi constitué se fait par la méthode d'opposition de Poggendorf, le point de neutralité est déterminé par un électromètre capillaire de Lipmann. La résistance de la cellule mesurée rend les mesures possibles à 0,0005 v. près ;

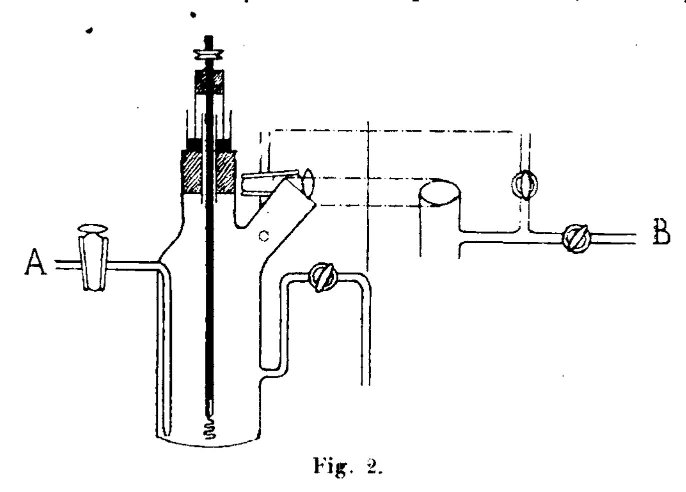


Fig. 2.

les variations d'ordre divers sont telles que je n'ai fait les mesures qu'à 0,001 v. près.

Toutes les mesures se font en atmosphère d'azote; de l'azote provenant d'une bombe, est débarrassé de l'oxygène qu'il contenait par passage sur du cuivre chauffé électriquement au rouge sombre; il circule ensuite dans un laveur renfermant une solution analogue à celle que l'on étudie, pénètre dans le flacon-électrode par A, barbote dans la solution qui s'y trouve, chasse tout l'air présent, aussi bien dissous que surmontant la solution, et sort par B. Ce courant d'azote est maintenu pendant toute la durée des mesures; celles-ci ne sont d'ailleurs commencées que une demi-heure au moins après le début du passage de l'azote, pour éviter les troubles que pourrait provoquer, dans certains cas, un peu d'air présent.

Les solutions sont faites avec de l'eau dite « de conductivité ». Cette eau, distillée d'abord sur MnO^4K acide, puis sur de la baryte dans des récipients en verre d'Iéna, possède une conductivité de $3{,}5\ 10^{-6}$.

Les mesures sont faites en solution acide, de SO^4H^2 0,05 M.

Les ions métalliques sont à l'état de sulfates; ceux-ci ont été achetés « purs pour analyse » chez Kahlbaum, et employés tels quels, à l'exception du sulfate thallique que j'ai dû faire moi-même, en dissolvant à chaud l'oxyde Tl^2O^3 dans SO^4H^2.

La concentration des ions métalliques est comprise suivant les cas entre 0,0005 M et 0,005 M. Lorsque l'on a des concentrations plus fortes, il arrive que dans certains cas l'on ait des troubles, ou même de légers précipités; c'est ce qui a lieu dans le cas du cérium, par

exemple, où une trop grande quantité d'ions de cérium par rapport à la quantité de SO^4H^2 présente, provoque la formation d'un complexe céreux-cérique, détruit d'ailleurs, par l'addition d'acide. Le rapport des concentrations des deux degrés d'oxydation $\frac{(ox)}{(re)}$ est généralement pris de façon à avoir le maximum de *ox* compatible avec une bonne stabilité du potentiel initial. Il suffit, pour cela, de prendre le degré d'oxydation le plus élevé tel qu'on peut l'obtenir sans le réduire ni y ajouter de degré réduit. On a toujours assez de ce dernier présent à l'état d'impureté pour avoir un potentiel défini et parfaitement reproductible. On a ainsi l'avantage de posséder un système oxydant dont le potentiel varie beaucoup lorsqu'il y a réduction, et de diminuer la sensibilité des mesures à la formation de complexe.

Le volume de la solution métallique versée dans le flacon, est de 200 cc. L'acide pyruvique est introduit par une burette graduée placée sur la tubulure latérale du flacon-électrode; et l'on s'arrange pour qu'il y ait toujours la même quantité, soit 25 cc. de liquide introduit. De nombreuses expériences de contrôle ont montré que la simple dilution de la solution oxydante de 200 cc. à 225 cc. ne modifient pas le potentiel.

Les mesures de potentiel sont faites d'abord avant l'introduction de l'acide pyruvique, plusieurs fois, pour vérifier la stabilité du système; puis, dès l'introduction de l'acide pyruvique, et ensuite toutes les 5 à 6 minutes. Le temps pendant lequel sont faites ces mesures est de 30 minutes à partir du moment où l'acide pyruvique est introduit; cette durée est, évidemment, arbitraire, mais étant donné qu'il ne s'agit ici que de mesures comparatives, elle s'est montrée satisfaisante.

Toutes les mesures ont été faites à la température de 20°.

Résultats expérimentaux.

I. *Oxydation de l'acide pyruvique introduit pur.* — Dans une première série de mesures, j'ai d'abord recherché si l'acide pyruvique était oxydé par les ions métalliques dans ces conditions.

L'acide pyruvique est ici introduit pur, à l'aide d'une microburette dans la solution des oxydants. Voici les chiffres représentant la marche des expériences (Tableau II).

Les courbes des figures (3), (4), (5) se rapportant respectivement aux oxydations par le Fer, le Thallium et le Cérium montrent immédiatement que l'oxydation de l'acide pyruvique par les ions ferriques est nulle; que celle due aux ions thalliques est lente, mais très sensible, et que celle provoquée par les ions cériques, est pratiquement instantanée.

Nous voyons donc que, *dans le cas des ions métalliques agissant comme oxydants*, la vitesse d'oxydation est d'autant plus grande que le potentiel d'oxydation du système est plus élevé, et l'on peut dire que dans les *conditions expérimentales où je me suis placé* il existe un potentiel minimum au-dessous duquel l'oxydation de

TABLEAU II.

Il est introduit 1 millimolécule, soit 88 milligrammes d'acide pyruvique dans 200 cc. de la solution oxydante.

Fer 0,005 M. millimolécules dans le flacon : 0,5 Fe^{+++} + 0,5 Fe^{++}		Thallium 0,005 M. millimolécules dans le flacon : 0,5 Tl^{+++} + 0,5 Tl^{+}		Cérium 0,005 M. millimolécules dans le flacon : 1 Ce^{++++} + traces Ce^{+++}	
Temps en minutes	Potentiel en millivolts	Temps en minutes	Potentiel en millivolts	Temps en minutes	Potentiel en millivolts
0	676	0	1,206	0	1,521
20	676	12	1,206	28	1,521
21 + ac. pyruvique		14 + ac. pyruvique		30 + ac. pyruvique	
23 (2)	675	15 (1)	1,196	32 (2)	957
27 (6)	674	19 (5)	1,194	33 (3)	947
32 (11)	674	24 (10)	1,190	35 (5)	921
43 (22)	674	33 (19)	1,188	41 (11)	837
55 (34)	674	44 (30)	1,185	»	»

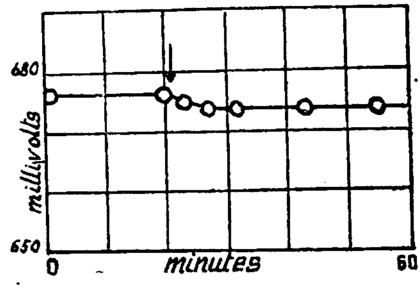


Fig. 3. — Cas du fer. Comme dans les figures suivantes, la flèche indique le moment de l'introduction de l'acide pyruvique.

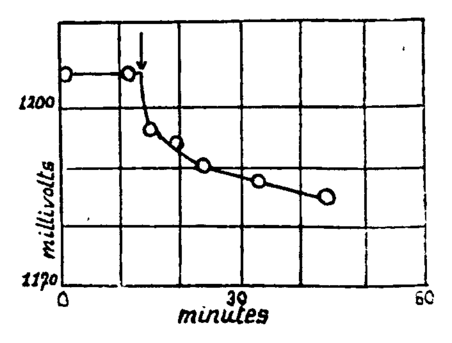


Fig. 4. — Cas du thallium.

l'acide pyruvique est négligeable ; ce potentiel est ici compris entre 0,676 v. et 1,200 v. (1).

(1) C'est seulement dans le cas où les différents oxydants, comme ici les ions métalliques, sont analogues entre eux, qu'il semble exister un rapport entre la vitesse des oxydations que ces oxydants sont susceptibles de provoquer, et leur potentiel d'oxydation ; ce rapport n'existe plus dans le cas où les oxydants sont de natures différentes. (*Cf*. *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1240).

Ayant ainsi constaté l'existence de l'oxydation de l'acide pyruvique par les ions thalliques et les ions cériques, j'ai pu prendre

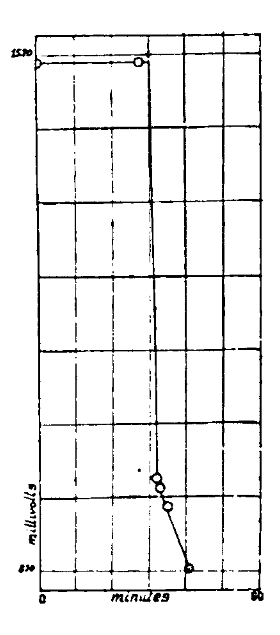


Fig. 5. — Cas du cérium. (L'échelle est 5 fois plus petite ici que dans les cas précédents.)

ces deux espèces d'ions comme oxydants pour comparer l'oxydation des deux formes céto et éno de l'acide pyruvique.

Une fois introduite dans le flacon-électrode, les solutions d'acide pyruvique, différentes avant leur introduction, sont rigoureusement dans les mêmes conditions; elles ont donc tendance à prendre le même état d'équilibre céto-éno déterminé par le milieu. Pour que l'on puisse observer une différence dans l'oxydation des deux solutions, il faut donc que cette oxydation soit, tout au moins pour une des deux formes, plus rapide que l'établissement de l'équilibre dont je viens de parler.

II. *Oxydation comparée des deux formes éno et céto par les ions thalliques.* — Dans les expériences ci-dessous, j'ai comparé (I) une solution 0,1 M. d'acide pyruvique, ne renfermant qu'une proportion négligeable de forme éno, et (II) une solution 0,1 M. d'acide pyruvique alcalinisé par NaOH ($p_H = 11,8$) renfermant une proportion appréciable de forme énolique. (Les spectres de ces deux solutions sont donnés dans le travail cité plus haut (1); ils y sont représentés respectivement par les courbes 1 et 3 de la fig. 3.)

(1) *Cf.*, p. 1207 ci-dessus, référence (1).

Voici le détail de ces deux expériences :

Tableau III.

Thallium 0,001 M. dans SO^4H^2 0,05 M.
Millimolécules dans le flacon : 0,2 Tl^{+++} + traces Tl^{+}.

I		II	
Temps en minutes	Potentiel en millivolts	Temps en minutes	Potentiel en millivolts
0	1,249	0	1,249
8 + 20 cc. SO^4H^2 0,06 M.		4 + 20 cc. SO^4H^2 0,07 M.	
14	1,249	6	1,249
15 (0) + 5 cc. ac. pyruvique 0,1 M. p_H 1,7.		7 (0) + 5 cc. pyruvate Na 0,1 M. p_H 11,8.	
16 (1)	1,240	8 (1)	1,240
18 (3)	1,236	13 (6)	1,233
25 (10)	1,226	22 (15)	1,223
33 (18)	1,221	38 (31)	1,213
43 (28)	1,214	52 (45)	1,208
61 (46)	1,208	65 (58)	1,205
80 (65)	1,204		
117 (102)	1,198		

Les courbes de la fig. (6) montrent une marche identique de l'oxydation dans les deux cas.

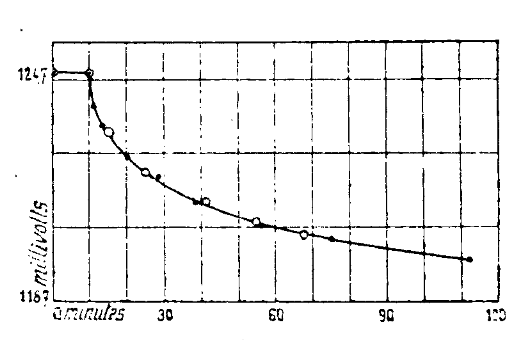


Figure 6 •—• Courbe correspondant à l'expérience I.
o—o Courbe correspondant à l'expérience II.

Une autre série d'expériences, faites dans des conditions analogues, a confirmé ce résultat.

Nous pouvons donc conclure que, dans ces conditions, il n'apparaît aucune différence dans l'oxydation des deux formes par les

ions thalliques. Mais il convient de remarquer la faible vitesse avec laquelle les ions thalliques sont réduits ici ; ou peut alors se demander si, comme nous l'avons vu tout à l'heure, l'état d'équilibre commun aux solutions dans le flacon-électrode ne s'établit pas plus vite que n'a lieu l'oxydation, et si les deux solutions à comparer, différentes à leur entrée dans le flacon, ne sont pas devenues tout à fait semblables au moment de leur oxydation par les ions thalliques.

III. *Oxydation comparée des deux formes éno et céto par les ions cériques.* — Il faut donc pouvoir réaliser une oxydation très rapide avant que la transformation tendant à l'état d'équilibre puisse se faire ; nous avons vu que, précisément, les ions cériques réalisaient une oxydation très rapide.

Aussi, ai-je répété les mêmes expériences, mais avec les ions cériques comme oxydants, au lieu des ions thalliques.

Les courbes de la fig. 7 représentent deux expériences parallèles permettant de comparer, d'une part, une solution d'acide pyruvique 0,1 M à p_H 1,7 (acide seul), à laquelle correspond la courbe I et, d'autre part, une solution d'acide pyruvique 0,1 M. à p_H 11,8 (additionnée de NaOH), à laquelle correspond la courbe II. La concentration en Ce est ici de 0,001 M. soit $2{,}10^{-4}$ ions cériques dans le flacon ; la quantité d'acide pyruvique en jeu est de $5{,}10^{-5}$ molécules.

La courbe II diffère très nettement de la courbe I. Cette dernière, en effet, indique une oxydation brusque, arrivant immédiatement aux produits terminaux de la réaction : la courbe II, au contraire, débute par une chute brusque, indice d'une oxydation immédiate,

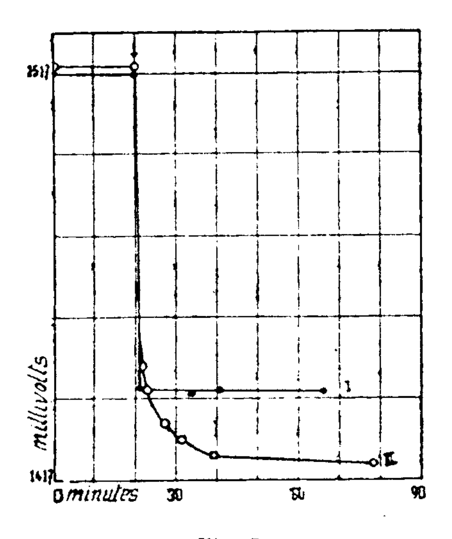


Fig. 7.

I Courbe correspondant à la forme céto pure.
II. Courbe correspondant à un mélange déterminé des formes éno et céto.

puis, faisant un angle, s'abaisse lentement, manifestant ainsi l'existence d'une deuxième réaction d'oxydation, plus lente que la première. En outre, la superposition des courbes I et II montre que la courbe II s'abaisse bien au-dessous de la courbe I. D'autres séries d'expériences, faites dans des conditions analogues, ont donné des résultats semblables.

Comment interpréter ces résultats ?

Tout d'abord, on peut dire immédiatement que, dans les cas I et II, les réactions d'oxydations diffèrent ; en outre, on voit que, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, c'est la forme cétonique, à laquelle correspond la chute brusque, qui est oxydée le plus vite ; la forme énolique est, elle aussi oxydée et son oxydation correspond, en partie tout au moins, à la deuxième branche de la courbe, qui doit représenter la résultante des oxydations et de la forme éno, et de la forme céto qui se produit aux dépens de la forme éno ; la deuxième branche de la courbe ne permet donc pas de mesure quantitative absolue ; elle permet, toutefois, de voir que la quantité d'oxygène utilisée est plus grande dans l'oxydation de la forme éno que dans l'oxydation de la forme céto.

Il est intéressant de pouvoir transformer les chiffres représentant les chutes de potentiel en millivolts, en atomes d'oxygène pris par les molécules d'acide pyruvique. C'est un résultat facile à obtenir par le procédé suivant :

Si on réduit, en effet, une partie de la solution utilisée dans l'expérience, en y ajoutant un réducteur de concentration déterminée, et à action instantanée, bien connue, on peut établir la courbe représentant le potentiel en fonction de la quantité de réducteur introduite, c'est-à-dire en fonction du nombre d'ions cériques réduits, c'est-à-dire enfin, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène susceptibles d'être libérés par ces mêmes ions cériques. Je me suis servi des ions ferreux comme réducteurs ; en effet, étant donnée la grande différence existant entre les « potentiels normaux » du Fer (0,674) et du Cérium (1,444), on peut envisager la réaction :

$$Ce^{++++} + Fe^{++} \rightarrow Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

comme se passant totalement de gauche à droite ; les ions Fe^{+++} n'interviennent alors pratiquement pas dans le potentiel mesuré.

Le montage est exactement le même que dans les expériences précédentes. Au moyen d'une burette graduée, j'ajoute à 200 cc. de la solution cérique, renfermée dans le flacon-électrode, des quantités mesurées d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal dans SO^4H^2 0,05 M. Cette solution est titrée en ions ferreux par MnO^4K acide. On observe le potentiel initial de la solution cérique ; puis on introduit une certaine quantité d'ions ferreux, et on fait une lecture de potentiel et ainsi de suite, chaque introduction de nouvelle quantité d'ions ferreux étant suivie de la lecture du potentiel de la solution de cérium à ce moment. On établit ainsi une courbe analogue à celle de la fig. (1). Il est alors très facile de voir, graphiquement, à combien d'atomes d'oxygène utilisés par l'oxydation

de la substauce organique correspond la baisse de potentiel observée (1).

L'ensemble de ces résultats rend possible le calcul des proportions de forme énolique et de forme cétonique existant dans une solution donnée; en effet, nous pouvons dire que le nombre d'atomes d'oxygène pris pendant la première partie (brusque) de la réaction, est proportionnel à la quantité de forme cétonique présente dans la solution introduite, au moment même de son introduction. Connaissant, d'autre part, la quantité d'oxygène pris par une solution ne renfermant pratiquement que la forme cétonique, et sachant, en outre, combien de molécules d'acide pyruvique total ont été introduites dans le système oxydant, nous avons toutes les données nécessaires au calcul.

Dans le cas d'une solution 0,1 M., additionnée de NaOH à p_H 11,8, on trouve ainsi qu'il y a entre 20 et 25 0/0 de forme éno. Prenant la valeur moyenne de 23 0/0, on peut en utilisant les données spectrographiques publiées précédemment, calculer à quelque pour cent près la teneur en forme énolique des diverses solutions étudiées. On trouve ainsi les chiffres suivants :

Solution d'acide pyruvique	Forme éno 0/0
M	négligeable
0,1 M. à p_H 1,7 (acide seul)	1,7 0/0
0,1 M. à p_H 2,65 (additionnée d'un peu de NaOH)	13
0,1 M. à p_H 1,8 (additionnée de NaOH)	23
0,01 M. à p_H 2,28 (acide seul)	15
0,01 M. à p_H 7,4 (additionnée de NaOH)	21
0,01 M. à p_H 10,3 (additionnée de NaOH)	21
0,002 M. à p_H 3,0 (acide seul)	20
0,002 M. à p_H 6,9 (additionnée de NaOH)	25

La fig. 8 montre que la proportion de forme éno tend vers une limite voisine de 25 0/0.

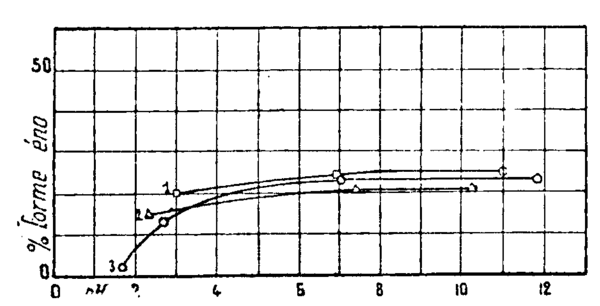


Fig. 8. — Courbes correspondant à des concentrations :
(1) 0,002 M.
(2) 0,01 M.
(3) 0,1 M.

(1) On a là une méthode de titrage des ions cériques, et quand on connait π_o, une méthode de titrage aussi des ions céreux. Remarquons en passant que cette méthode doit pouvoir s'appliquer identiquement aux cas où l'on a des ions thalliques et thalleux, au lieu d'ions cériques et céreux.

Les chiffres que Pascal a obtenus en supposant la valeur générale de la loi d'additivité dans les calculs de susceptibilité magnétique, apparaissent alors comme tout à fait inexacts ; on a là un exemple du fait que Pascal souligne, à savoir que, dans les calculs de susceptibilité magnétique, la loi d'additivité ne s'applique pas aux « cas des binaires contenant des éléments ou des particularités de structure susceptibles de mettre en jeu des affinités résiduelles ».

IV. *Détermination des produits d'oxydation de l'acide pyruvique (forme céto), dans l'oxydation par les ions cériques* — Il m'a paru intéressant de chercher quelle était la réaction d'oxydation que subissait l'acide pyruvique par les ions cériques. J'ai pensé que le bilan, d'une part, de la quantité de cérium réduit, c'est-à-dire d'oxygène utilisé, d'autre part du CO^2 dégagé, et enfin de l'acide pyruvique disparu, permettrait de connaître la réaction. Cette recherche n'a pu porter que sur la forme cétonique; en effet, l'oxydation de la forme énolique n'étant pas instantanée, la molécule a le temps de se transformer en partie avant la fin de la réaction d'oxydation, et il est impossible de dire à quoi se rapportent les chiffres obtenus alors.

Technique. — Lorsqu'il y a un excès de Ce par rapport à l'acide pyruvique, nous avons vu que celui-ci est instantanément et totalement oxydé; la chute de potentiel correspondant à cette oxydation peut être, par la méthode décrite plus haut, transformée en atomes d'oxygène consommés. On peut donc avoir ainsi facilement la quantité d'oxygène utilisé par une molécule d'acide pyruvique.

Le dosage du CO^2 produit a présenté quelques difficultés au début. La méthode employée finalement est la suivante : l'azote, rigoureusement débarrassé d'oxygène et de CO^2, barbote dans le flacon-électrode, et entraîne le CO^2 qui a été dégagé, et qui s'y trouve dissous. Puis, sortant du flacon, passe dans un flacon-laveur à baryte. où il abandonne le CO^2, dont on détermine la quantité par titrage avec HCl, selon la méthode habituelle ; mais on conçoit facilement, qu'étant donnée la très faible quantité de CO^2 dégagé d'une part, et l'énorme quantité d'azote employé pour l'entraînement et le barbotage d'autre part, il faille quelques. précautions pour arrêter sûrement tout le CO^2. Un contact excellent entre le gaz et la baryte est obtenu par l'emploi d'un flacon-laveur tel que celui représenté par la fig. (9). Contrairement à ce que l'on pourrait penser au premier abord, le gaz arrive par A et ressort en B ; il refoule ainsi le liquide dans la colonne centrale, de telle sorte que celui-ci, avec la vitesse d'écoulement du gaz, soit refoulé jusqu'à la moitié de la boule supérieure; l'expérience montre que, quelle que soit la dilution du CO^2 dans l'azote, le CO^2 est absorbé totalement dans les conditions convenables de remplissage en baryte, de vitesse de barbotage, et de durée de passage de l'azote.

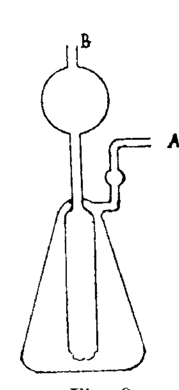


Fig. 9.

Voici, à titre d'exemple, le détail d'une expérience de contrôle :

Deux flacons à baryte I et II, identiques, sont montés en série. Chacun contient 120 cc. de baryte; un titrage a montré que 120 cc. de baryte correspondent à 44^{cc},6 de HCl 0,1 M. Le flacon-électrode renferme 200 cc. de SO^4H^2 0,05 M. On y introduit 1 cc. d'une solution de CO^3Na^2 0,1 M., devant libérer 0,1 millimolécule de CO^2.

Voici les chiffres obtenus après 2 heures de passage dans l'azote :

	HCl	Différence
Flacon I	42,7	1,9
Flacon II	44,6	0,0

ce qui représente 0,095 millimolécules de CO^2; soit 95 0/0 de la valeur théorique.

Etant donné les erreurs dues à une fraction de goutte dans le dosage par HCl, on peut admettre que c'est là une bonne approximation. C'est, en tout cas une précision suffisante ici.

Toute une série d'expériences de contrôle ayant montré ainsi la régularité de ce procédé de dosage du CO^2, j'ai pu l'appliquer à l'oxydation de l'acide pyruvique par les ions cériques.

Voici, d'abord, les chiffres obtenus en ce qui concerne l'oxygène utilisé :

TABLEAU IV.

	Expér. I	Expér. II
Nombre de millimolécules de Ce à l'état d'ions cériques dans le flacon-électrode	0,228	0,228
Millimolécules d'acide pyruvique ajoutées	0,98	1,00
Potentiel initial	1,518	1,517
Potentiel après addition d'acide pyruvique	1,395	1,406
Millimolécules de O^2 utilisées	**0,50**	**0,46**

Quant à la production de CO^2, elle est donnée par les expériences suivantes :

TABLEAU V.

	Expér. I	Exper. II
Nombre de millimolécules de Ce à l'état d'ions cériques dans le flacon-électrode	0,228	0,228
Millimolécules d'acide pyruvique ajoutées	0,98	1,00
Cc, HCl 0,1 M. pour 120 cc. de baryte :		
Avant l'expérience	44,65	44,50
Après barbotage	42,70	42,60
Millimolécules de CO^2 dégagées	**0,98**	**0,95**

Le bilan s'établit donc ainsi, aux erreurs d'expériences près : 1 molécule d'acide pyruvique utilise 1/2 molécule d'oxygène pour donner 1 molécule de CO^2 ; on doit donc avoir, dans le cas de l'oxydation par les ions cériques, la réaction suivante :

$$CH^3COCOOH + \frac{1}{2} O^2 \rightarrow CH^3COOH + CO^2$$

avec production d'acide acétique. Etant donné les très faibles concentrations employées ici, je n'ai pas cherché à isoler l'acide acétique produit. La réaction ci-dessus se produit, d'ailleurs, souvent comme réaction d'oxydation de l'acide pyruvique, et on peut considérer que le bilan de O^2 et de CO^2 suffit à l'établir.

Conclusions et résumé.

L'acide pyruvique est facilement oxydé par les ions cériques et thalliques, il ne l'est pas par les ions ferriques. L'oxydation des formes tautomères céto et éno de l'acide pyruvique. au moyen des ions cériques, se fait suivant des réactions différentes. Cela permet de calculer les proportions respectives des formes éno et céto dans une solution aqueuse quelconque; en s'aidant, d'autre part, de données spectrographiques obtenues précédemment, on trouve que la proportion de forme éno ne semble pas pouvoir dépasser 25 à 30 0/0. Enfin, il apparaît que l'oxydation de la forme céto aboutit à la production d'acide acétique et de CO^2.

N° 111. — Sur les chaleurs de combustion des pyrrols aminés et des diazines-1.2, note préliminaire; par M. A. GOUNDER et Mme C. ROLL.

(11.6.1926.)

M. G. Korschun et Mme C. Roll en étudiant le mécanisme de la réaction de l'hydrazine sur les dicétones-1.4 arrivent à la conclusion que les effets calorifiques de la formation d'un pyrrol aminé « et de son isomère, de la dihydro-4.5-diazine-1.2, ne doivent pas être bien différents. »

Dans le but de vérifier cette supposition les auteurs de cette note ont entrepris l'étude des chaleurs de combustion des produits suivants : éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule I); son isomère, l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-dicarbonique-3.4 (formule II) et enfin l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4 (formule III) :

```
            N-NH2              H5C2OOC    C-CH3                      C-CH3
           /     \                   \   / \\                        / \\
   H3C-C||         ||C-CH3           HC|     |N               H2C|      |N
       C ———————— C                  HC|     |N               HC|       |N
       |          |                  /   \  //                   /   \  //
   H5C2OOC       COOC2H5      H5C2OOC     C-CH3         H5C2OOC     C-CH3
          (I)                       (II)                        (III)
```

La bombe dont nous nous sommes servis était doublée d'émail, son creuset était en platine. L'acide benzoïque que nous avons employé pour la détermination de la valeur réduit en eau du calorimètre était préparé à la fabrique C. A. F. Kahlbaum pour ce but spécial.

Tableau des résultats de la combustion.

Ethers	I	II	III	IV	V
1. Amino-1-diméthyl-2.5-pyrrol-monocarbonique-3	1566,8	1575,0	1589,2	1583,9	1575,7
2. Diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-dicarbonique-4.5.	1588,2	1582,6			
3. Diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique.	1252,5	1243,6	1243,2		

D'après ces résultats les chaleurs de combustion du pyrrol aminé et de son isomère, dihydro-4.5-diazine-1.2, sont presque égales; en tout cas la différence entre dans l'ordre d'erreur d'expérience.

Dorénavant notre laboratoire poursuivra les études des chaleurs de formation des dérivés du pyrrol et des diazines dans les conditions plus appropriées à l'exactitude de l'expérience scientifique.

N° 112. — Mécanisme de l'action de l'hydrazine sur les dicétones-1.4 avec formation de dérivés de la diazine-1.2 et de pyrrols aminés. Les spectres d'absorption de quelques dérivés de la diazine-1.2; par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

(11.6.1926.)

On obtient par action de l'hydrazine sur certaines cétones-1.4, un dérivé de la diazine-1.2 ou un pyrrol aminé suivant les conditions de la réaction. Ainsi la réaction de l'hydrazine avec l'éther diacétosuccinique (formule I) en solution alcoolique donne naissance à l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-dicarbonique-4.5 (formule II) (1). Cette même réaction en solution acétique fournit l'éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-dicarbonique (formule (III) (2) :

N-NH²
H³C-C ⁄ ╲ C-CH³
C ─── C-COOC²H⁵
COOC²H⁵
(III)

←

H³C
H⁵C²OOC-CH-CO
H⁵C²OOC-CH-CO
CH³
(I)

→

C-CH³
H⁵C²OOC-HC ⁄ ╲ N
H⁵C²OOC-HC ╲ ⁄ N
C-CH³
(II)

(1) Th. Curtius, *J. f. Prakt. Chem.*, 1894, t. **50**, p. 519; C. Bülow, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 4311; C. Paal et J. Ubber, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 498.

(2) C. Bülow, *loc. cit.*

La réaction analogue entre l'hydrazine et l'éther diacétopropionique (formule IV) en solution neutre conduit à l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique (formule V) et la même réaction en solution acétique donne l'éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-monocarbonique-3 (ou -4, formule VI) (1) :

N–NH^2
H^3C–C C–CH^3
C CH
$COOC^2H^5$
(VI)

→

CH^3
H^2C–CO
H^5C^2OOC–HC–CO
CH^3
(IV)

→

C–CH^3
H^2C N
H^5C^2OOC–C N
C–CH^3
(V)

Cependant à partir d'une série d'autres dicétones il ne se forme qu'un unique produit dans toutes les conditions. Par exemple, avec l'éther dicéto-2.3-butyrique-*n* (formule VII) et l'hydrazine on n'obtient que l'éther triméthyl-2.3.5-amino-1-pyrrol-monocarbonique-4 (formule VIII) (2) :

CH^3
H^3C–HC–CO
H^5C^2OOC–HC–CO
CH^3
(VII)

→

N–NH^2
H^3C–C C–CH^3
H^5C^2OOC–C C–CH^3
(VIII)

Toutes nos tentatives pour obtenir de cette façon une diazine-1.2 n'ont pas eu de succès. Un grand nombre d'expériences faites dans notre laboratoire nous fait croire que la réaction ne peut pas se produire dans cette direction.

En partant de la phénacylacétone (formule IX) et de l'hydrazine on obtient de même un seul produit final, notamment la méthyl-3-phényl-6-diazine-1.2 (formule X) (3) :

CH^3
H^2C–CO
H^2C–CO
CH^3
(IX)

→

C–CH^3
HC N
HC N
C–C^6H^5
(X)

Dans ce cas on obtient une dihydro-diazine-1.2 comme produit

(1) G. Korschun, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2183.
(2) G. Korschun et C. Roll, *Gazz. chim. ital.*, 1911, t. **41**, parte I; *Bull. Soc. chim.* [4], 1923, t. **33**, p. 58, 63.
(3) C. Paal et E. Dencks, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 492, 503.

intermédiaire. Ce dernier répond à une des formules générales suivantes (formules XI et XII) :

C–R
HC NH
HC NH
C–R'
(XI)

C–R
H^2C N
H^2C N
C–R'
(XII)

On obtient de même un seul produit final, la diphényl-3.6-diazine-1.2, à partir de l'hydrazine et du dibenzoyléthane symétrique (diphénacyle) (formule XIII) (1) :

C^6H^5
H^2C–CO
H^2C–CO
C^6H^5
(XIII)

→

C–C^6H^5
HC N
HC N
C–C^6H^5
(XIV)

Dans ce dernier cas on a isolé de même un produit intermédiaire qui est un dérivé de la dihydro-diazine-1.2 et qui répond à une des formules générales ci-dessus (2). Il paraît qu'on obtient par réduction (Na en solution alcoolique) de la diphényl-3.6-diazine-1.2, une dihydro-diazine ayant une autre formule générale (3).

On obtient à partir de l'hydrazine et de l'éther phénacyl-benzoyl-acétique (formule XV) l'éther diphényl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4 (formule XVII). Dans ce cas on a isolé un produit intermédiaire, un monohydrazone, qui répond à la formule XVI (4) :

C^6H^5
H^2C———CO
HC———CO
$COOC^2H^5$ C^6H^5
(XV)

→

C^6H^5
H^2C———C═══N
HC———CO H^2N
C^6H^5
(XVI)

→

C–C^6H^5
H^2C N
HC N
H^5C^2OOC C–C^6H^5
(XVII)

En faisant agir l'hydrazine sur l'éther phénazyl-acéto-acétique (formule XVIII) de même on n'obtient que l'éther méthyl-3-phényl-

(1) *Ibid.*, p. 495.
(2) Peut-être à la formule XII.
(3) Peut-être formule XI. Voir C. PAAL et E. DENCKS. *loc. cit.*
(4) C. PAAL et G. KÜHN, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4598.

6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4 (formule XIX) (1) :

$$\begin{array}{l} H^2C\text{—}CO\text{—}C^6H^5 \\ HC\text{—}CO\text{—}CH^3 \\ \quad COOC^2H^5 \end{array} \quad \text{(XVIII)} \longrightarrow \text{(XIX)} \quad \begin{array}{l} C\text{-}C^6H^5 \\ H^2C \quad N \\ HC \quad N \\ H^5C^2OOC \quad C\text{-}CH^3 \end{array}$$

Enfin par action de l'hydrazine sur la désyl-acétophénone (formule XX) on obtient une substance considérée par A. Smith (2) comme la triphényl-3.4.6-dihydro-1.2-diazine-1.2 (formule XXI, comparer avec la formule générale XI). Mais à notre avis la formule du dihydro-4.5-dérivé (formule XXII) est aussi admissible :

$$\begin{array}{l} H^2C\text{—}CO\text{—}C^6H^5 \\ HC\text{—}CO\text{—}C^6H^5 \\ \quad C^6H^5 \end{array} \quad \text{(XX)} \longrightarrow \text{(XXI)} \quad \begin{array}{l} C\text{-}C^6H^5 \\ HC \quad NH \\ C \quad NH \\ H^5C^6 \quad C\text{-}C^6H^5 \end{array} \qquad \left[\begin{array}{l} C\text{-}C^6H^5 \\ H^2C \quad N \\ HC \quad N \\ H^5C^6 \quad C\text{-}C^6H^5 \end{array} ?\right] \text{(XXII)}$$

Nous venons de dire que la réaction de l'hydrazine avec l'éther phénacyl-benzoyl-acétique forme un monohydrazone comme produit intermédiaire (formule XVI). Il nous paraît hors de doute que la formation des dérivés cycliques à partir de l'hydrazine et des dicétones-1.4 est généralement précédée par la formation des monohydrazones ou des monohydrazides. A part cela nous sommes sûrs que la formation des monohydrazides et des monohydrazones est précédée de l'addition de l'hydrazine aux dicétones-1.4. Or, la réaction des dicétones-1.4 avec l'hydrazine doit être analogue à la réaction des mêmes cétones avec l'ammoniaque. Le mécanisme de cette dernière réaction est le suivant (3) : une molécule de NH^3 se fixe à la forme cétonique de la dicétone-1.4 ; ensuite ce produit d'addition perd une molécule d'eau en formant une amino-cétone non saturée; enfin cette dernière en perdant encore une molécule d'eau se transforme en un dérivé du pyrrol :

$$\alpha\text{-Acyl}\left\{\begin{array}{c} R \\ | \\ CO \end{array}\right. \quad \left.\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CO \end{array}\right\}\beta\text{-Acyl} \atop ROOC\text{-}CH\text{—}CH^2 \quad \text{(XXIII)} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\quad HNH \\ R\text{-}CO \quad C{<}^{R_1}_{OH} \\ ROOC\text{-}CH\text{—}CH^2 \end{array} \quad \text{(XXIV)} \longrightarrow$$

(1) C. Bülow et H. Filchner *D., ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1886.
(2) *Journ. chem. Soc.*, 1900, t. **57**, p. 647.
(3) L. Knorr et P. Rabbe, *D. ch. G.*, 1900, t. **39**, p. 3801 ; G. Ciamician, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 4203; W. Borsche et A. Fels, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1927, 3877.

```
      HNH                      NH
         \                    /  \
R-CO      C-R1    ->     R-C      C-R1
 |        ||               ||     ||
ROOC-CH---CH           ROOC-C-----CH
   (XXV)                   (XXVI)
```

L'hydrazine aussi bien que l'ammoniaque réagit en général avec la forme cétonique de la dicétone-1.4. Dans le cas d'une dicétone-1.4 telle que l'éther diacyl-α.β-monocarbonique (voir la formule générale XXIII) l'ammoniaque, et par conséquent l'hydrazine, se fixent sur le groupe CO en β (1); à l'appui de cette supposition nous citons ici un seul fait; les amino-cétones non saturées obtenues par l'action de NH^3 sur les éthers diacyl-α.β-carboniques peuvent servir non seulement pour la synthèse des dérivés du pyrrol, mais aussi bien pour celle des lactames d'après le schéma ci-dessous (la formule XXVII est identique à la formule XXV) (2) :

```
RO   HNH                      NH                          NH
|       \                    /  \                        /  \
OC-------C-R1   ->       OC      C-R1    ->          OC      C-R1
|        ||               |      ||                   |      ||
R-OC-CH---CH        R-CO-CH------CH          R-C(OH)=C-------CH
   (XXVII)              (XXVIII)                   (XXIX)
```

De la sorte la formation du pyrrol aminé en partant de l'hydrazine et, par exemple, de l'éther diacéto-2.3-butyrique, paraît avoir lieu d'après le schéma :

```
          CH3                      CH3                        CH3
         /                        /                          /
H3C-CH-CO              H3C-CH-C-OH               H3C-C=C
    |          ->          |      \       ->          |     \
    |                      |       NH-NH2             |      NH-NH2
    CH-CO                  CH-CO                      HC-CO
    |    \                 |    \                     |    \
H5C2OOC   CH3         H5C2OOC   CH3              H5C2OOC   CH3
   (VII)                  (XXX)                     (XXXI)

              CH3                         CH3
             /                           /
      H3C-C=C                     H3C-C=C
          |   \                       |   \
  ->      |    N-NH2      ->          |    N-NH3
          |   /                       |   /
          CH-C-OH                     C=C
          |    \                      |   \
    H5C2OOC     CH3             H5C2OOC    CH3
        (XXXII)                     (VIII)
```

(1) V. Borsche et A. Fels, *loc. cit.*

(2) E. Klingemann, *Annalen*, 1892, t. 269, p. 113. Cette réaction est examinée dans notre mémoire sur les réactions des dérivés des dicétones avec la phénylhydrazine (ce mémoire va être imprimé).

La formation du pyrrol aminé est précédée probablement par la condensation intramoléculaire (formule XXXII). Le mode de formation du dérivé du pyrrol à partir de la phénylhydrazine et du dibenzoyl-styrolène confirme à notre avis cette dernière supposition (1).

Jusqu'à présent les chimistes avaient affaire à deux types des acyles dans les éthers diacyl-carboniques : acétyle, $H^3C.CO$.. et benzoyle, $H^5C^6.CO$., et par conséquent, à toutes les conditions égales les résultats n'étaient pas identiques. Ainsi en partant de l'hydrazine et de l'éther diacéto-propionique (formule IV) on peut obtenir en solution neutre une diazine-1.2 et en solution acide un pyrrol-aminé, tandis que par réaction de l'hydrazine avec l'éther phénacyl-acéto-acétique (formule XVIII) on obtient uniquement une diazine-1.2. Nous admettons que l'hydrazine se fixe sur la forme cétonique de la dicétone aussi bien dans le cas de la formation du pyrrol aminé que dans le cas de la formation de la diazine-1.2. Mais dans le premier cas le produit de la condensation forme un *hydrazide* par perte d'une molécule d'eau (2) (voir formule XXXI) et cet hydrazide se transforme en un dérivé du pyrrol aminé. Par contre, dans le cas de la formation de la diazine-1.2, le produit de la condensation de la dicétone avec l'hydrazine forme une *hydrazone* (formule XVI) par perte d'une molécule d'eau. Ainsi la formation du dérivé de la diazine-1.2 en partant de l'hydrazine et, par exemple, de l'éther phénacyl-benzoyl-acétique, paraît avoir lieu d'après le schéma :

```
              C6H5                          C6H5
             /                             /
     H2C----CO                     H2C----C-OH
       |3    4                       |3    4\
       |            ->               |       NH-NH2     ->
       |2    1                       |2    1   5   6
     HC-----CO                     HC-----CO
       |      \                      |      \
 H5C2OOC       C6H5            H5C2OOC       C6H5
    (XV)                           (XXXIII)

                  C6H5
                 /
        H2C----C=====N
          |3    4     |5
          |           |            ->
          |2    1     |
        HC-----CO    HNH
          |      \     6
    H5C2OOC       C6H5
            (XVI)
```

(1) A. Smith le premier a démontré la possibilité et même la probabilité de la formation des hydrazides par l'action de la phénylhydrazine sur les dicétones-1.4, voir *Annalen*, 1896, t. 289, p. 312.
D. ch. G., 1903, t. 36, p. 798.

$$\text{(XXXIV)} \quad H_2C\text{–}C(C_6H_5){=}N\text{–}NH\text{–}C(OH)(C_6H_5)\text{–}CH(COOC_2H_5) \longrightarrow \text{(XVII)} \quad H_2C\text{–}C(C_6H_5){=}N\text{–}N{=}C(C_6H_5)\text{–}CH(COOC_2H_5)$$

Il faut admettre que l'hydrazine ne réagit en général qu'avec la dicétone sous sa forme cétonique et reste sans action sur sa forme énolique. Cette idée nous était suggérée par les travaux de C. Paal (2). Ce point de vue est confirmé par le fait que les produits de l'action de l'hydrazine sur les dicétones-1.4 représentent des dihydro-4.5 et non dihydro-1.2-diazines-1.2. Nous admettons naturellement que le produit de la réaction de la phénacyl-acétone avec l'hydrazine à son tour répond à la formule XII (voir plus haut). Le schéma de la formation de la dihydro-4.5-diazine-1.2 donné cidessus paraît être en contradiction avec la constitution du produit de la réaction de l'hydrazine avec la désyl-acétophénone; mais comme nous l'avons déjà dit nous ne croyons pas que cette constitution soit un fait établi.

Ainsi, à notre point de vue, la première étape de la réaction consiste dans tous les cas en une combinaison d'une molécule de l'hydrazine avec une molécule d'une dicétone-1.4. La seconde étape consiste en la perte d'une molécule d'eau. Dans la formation de cette molécule d'eau prend part l'hydroxyle qui se produit comme suite de l'addition de l'hydrazine au carbonyle. L'hydrogène nécessaire pour la formation d'eau s'élimine du groupe NH en position 5 (voir formule XXXIII) dans le cas de la condensation de l'hydrazine avec l'éther phénacyl-benzoyl-acétique aussi bien qu'avec les éthers diacéto-propionique (formule IV) et diacétosuccinique (formule I) *en solution alcoolique*. Il se forme une hydrazone (formule XVI) qui ne peut donner qu'un dérivé de diazine-1.2. Il faut croire que dans les cas mentionnés l'hydrogène du groupe NH est plus mobile que l'hydrogène fixé au carbone en position 3. La réaction de l'hydrazine avec les éthers diacétopropionique et diacétosuccinique donne en *solution acétique* des résultats différents. L'acide acétique se fixe sur le groupe NH du -NH-NH^2; l'atome d'azote de ce groupe dépense une partie de son affinité pour la combinaison avec l'acide acétique, ce qui a pour suite l'affaiblissement de la liaison entre les atomes d'azote. L'atome d'azote du groupement NH étant moins solidement lié à l'atome de N voisin retient par conséquent plus énergiqnement l'atome d'hydrogène. Autrement dit l'acide acétique diminue la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe NH dans la chaîne -NH-NH^2; voici pourquoi c'est l'hydrogène lié au carbone en position 3 et non celui du groupe NH qui prend part à la formation d'eau. De cette façon la réaction étudiée donne *en solution acétique un hydrazide* et non pas l'hydrazone comme produit intermédiaire. L'hydrogène du groupe NH de l'hy-

drazide est plus mobile que l'hydrogène du groupe NH^2. Ce fait contribue inévitablement à la formation du pyrrol aminé.

Mais on peut, en changeant la nature des substituants en position 3 ou 4, augmenter ou bien diminuer la mobilité d'un des hydrogènes fixés au carbone en position 3 ou à l'azote en position 5. Ainsi on peut considérer l'éther phénacylacétylacétique comme produit de la substitution du CH^3 par C^6H^5 dans le β-acyle de l'éther diacéto-propionique (voir la formule générale XXIII, comparer les formules IV et XVIII). Dans ce cas le carbone en position 4 dépense plus d'affinité pour fixer un phényle qui remplace un méthyle, d'où vient l'affaiblissement de sa liaison avec le C-atome en position 3; autrement dit, le C-atome de l'éther phénacylacétylacétique en position 3 a plus d'affinité que le carbone correspondant de l'éther diacéto-propionique. Par conséquent les hydrogènes liés avec le carbone 3 de l'éther phénacylacétylacétique sont relativement moins mobiles que les atomes de l'hydrogène correspondants de l'éther diacéto-propionique. C'est pourquoi l'éther phénacylacétylacétique donne comme produit de la réaction un dérivé de la diazine-1.2 précédé probablement par la formation de l'hydrazone. On peut expliquer d'une façon analogue la formation des diazines par l'action de l'hydrazine sur la phénylacétone, sur le diphénacyle, sur l'éther phénacylbenzoylacétique et sur la désylacétophénone. Quant à la réaction de l'hydrazine avec l'acétonylacétone cette réaction, il nous semble, n'est pas encore suffisamment étudiée pour qu'on puisse affirmer sans erreur qu'elle ne donne qu'une diazine-1.2.

En remplaçant dans l'éther diacéto-propionique un H lié au carbone 3 par un CH^3 nous augmentons le degré de saturation de ce carbone en augmentant en même temps la mobilité de l'hydrogène fixé à ce même carbone; d'où vient que la réaction de l'éther diacétobutyrique avec l'hydrazine ne donne qu'un dérivé de l'amino-pyrrol dans toutes les conditions. La formation de ce dernier est probablement précédée par la formation de l'hydrazide.

Si notre point de vue est exact, les effets calorifiques de formation d'un pyrrol aminé et de son isomère, la dihydro-4.5-diazine-1.2, ne doivent pas être bien différents. En effet, la formation d'un isomère défini dépend de causes bien peu considérables : 1° la présence de l'acide acétique, qui conduit au changement du degré de la saturation du $NH-NH^2$ ou bien 2° le changement du degré de saturation des C-atomes en position 3 ou 4.

M. A. Gounder et Mme C. Roll dans leur note préliminaire sur les chaleurs de combustion des amino-pyrrols et des diazines-1.2 indiquent que les chaleurs de combustion des isomères nommés plus haut sont sensiblement égales dans les limites d'une détermination technique. Dorénavant nous entrons dans l'étude systématique des chaleurs de formation des dérivés du pyrrol et des diazines.

L'exactitude de nos idées est encore à vérifier par d'autres expériences. Il est aussi nécessaire de vérifier quelques formules qu'on donne aux produits de la réaction de l'hydrazine avec les dicétones-1.4. Seulement un petit nombre de ces produits est amplement

étudié (1). Dans certains cas la structure d'un produit donné restait discutable. Ainsi un amino-pyrrol cité (formule VIII) dans ce mémoire était pris pour une diazine-1.2. Ce fait est déjà noté dans nos mémoires antérieurs. Nous avons établi la formule juste du produit de la réaction de l'hydrazine avec l'éther diacétobutyrique en employant la méthode spectrographique (2). Ce produit a un spectre bien prononcé des dérivés du pyrrol, qui est tout à fait différent du

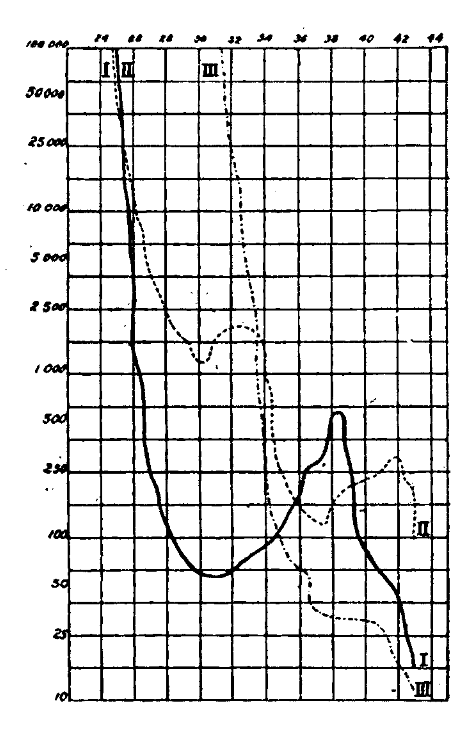


Fig. 1.

spectre typique des dérivés de la diazine-1.2. Or, la méthode spectrographique peut être proposée comme une méthode sûre et commode pour la fixation de la structure des isomères étudiés dans ce mémoire.

La figure 1 représente les courbes d'absorption : la courbe I correspond à l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4 (formule V); le produit d'oxydation de cet éther, l'éther diméthyl-3.6-diazine-1.2-monocarbonique-4 (formule XXXV) est représenté par la courbe II; enfin la courbe III représente l'isomère de la dihydro-diazine-1.2, l'éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-

(1) Voir, par exemple, les travaux de C. Paal et de C. Bülow.
(2) *Bull.* [4], 1923, t. **33**, p. 58, 63; [4], 1925, t. **35**, p. 132.

monocarbonique-3 (ou 4, formule VI) :

```
            C-CH³                 H⁵C²OOC
     HC ╱   ╲ N                          ╲     C-CH³
       ‖      |                           C ╱   ╲ N
       C    ╱ N                           ‖      |
     ╱   ╲ ╱                              C ╲   ╱ N
H⁵C²OOC   C-CH³                         ╱
                                  H⁵C²OOC
      (XXXV)                          (XXXVI)
```

Il est facile à voir que les courbes de deux dérivés de la diazine-1.2 sont fortement déplacées (à $1/\lambda$ 629 — $1/\lambda$ 670) vers le rouge du spectre. Ces deux courbes présentent des bandes d'absorption bien larges; par contre le pyrrol aminé présente des bandes peu prononcées. La courbe du dihydro-dérivé présente une profonde et large bande d'absorption avec un maximum à $1/\lambda$ 3175 à la hauteur 60 mm. La courbe du dérivé de la diazine-1 2 présente deux bandes d'absorption; le maximum de la première bande se trouve à $1/\lambda$ 3053 à la hauteur 1200 mm., le maximum de la seconde bande à $1/\lambda$ 3766 à la hauteur 120 mm. Il serait, peut-être, intéressant de souligner le fait suivant : la seconde bande de la diazine-1.2 se trouve presque aux mêmes longueurs d'ondes que la bande correspondante du pyrrol aminé.

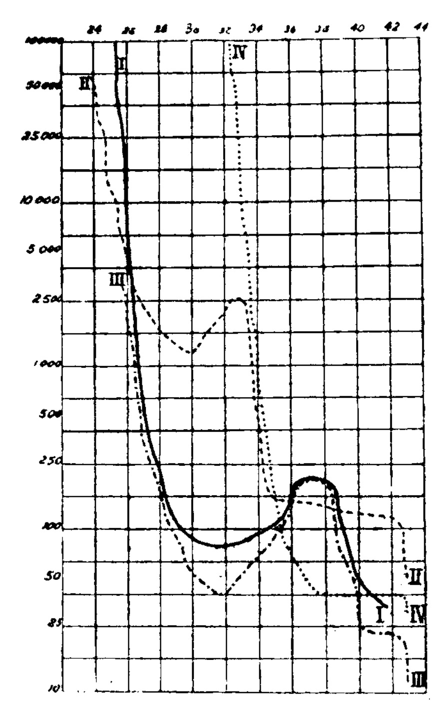


Fig. 2.

Passons en revue les spectres d'absorption des éthers dicarboniques correspondants. Le spectre de l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-dicarbonique-4.5 (figure 2, courbe I; formule II) présente une large bande d'absorption; son maximum bien prononcé se trouve à 1/λ 3150 à la hauteur 80 mm. Son produit d'oxydation, l'éther diméthyl-3.6-diazine-1.2-dicarbonique-4.5, par analogie avec l'éther monocarbonique correspondant, comporte deux bandes d'absorption (figure 2, courbe II; formule XXXVI). La première bande présente son maximum à 1/λ 3000 à la hauteur 1200 mm., la seconde bande se déclare par une extension de la courbe à 1/λ 3469-4195 à la hauteur de 160-120 mm. La courbe IV correspond à l'éther diméthyl-2.5-amino-1-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule III). Cette courbe est décrite dans notre 3e publication (1). Elle a un aspect général tout à fait différent des courbes des diazines-1.2. Nous venons de constater l'effet analogue ci-dessus.

Notons en passant deux faits : 1° la première bande de la diazine

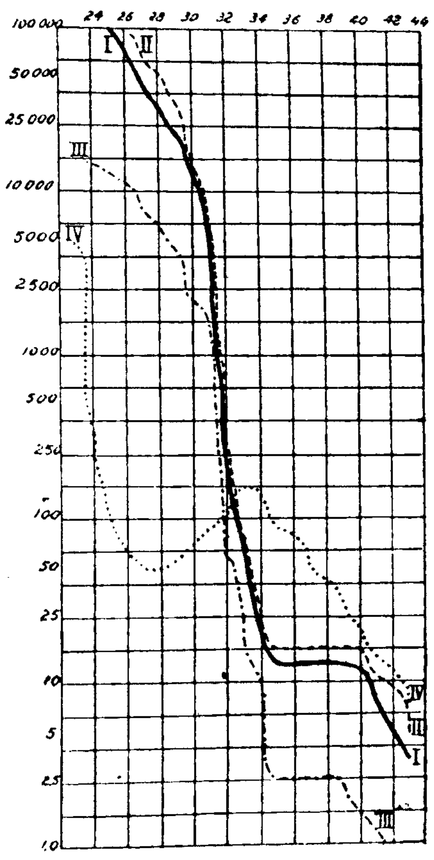


Fig. 3.

(1) *Bull.* [4], 1925, t. 35, p. 135.

monocarbonique coïncide avec celle de la diazine carbonique; 2° le dérivé dicarbonique de la dihydro-diazine ne présente pas de propriétés basiques; son spectre en solution acide (solution alcoolique de HCl; figure 2, courbe III) est tout à fait identique avec celui en solution alcoolique (neutre).

La courbe d'absorption de l'éther méthyl-3-phényl-6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4 (figure 3, courbe IV; formule XIX) présente une bande caractéristique des dihydro-diazines-1.2. Son maximum se trouve à $1/\lambda$ 2750 à la hauteur de 50 mm. Le manque du pyrrol aminé correspondant (nous ne l'avons pas préparé à temps) nous force de nous servir des trois pyrrols aminés suivants : *a*) l'éther phényl-amino-1-méthyl-2-phényl-5-pyrrol-monocarbonique (figure 3, courbe I; formule XXXVII); *b*) l'éther méthylique correspondant (courbe II : formule XXXVIII) ; *c*) l'acide correspondant (courbe III: formule XXXIX) :

(XXXVII)	(XXXVIII)	(XXIX)
N-NH-C^6H^5	N-NH-C^6H^5	N-NH-C^6H^5
H^3C-C C-C^6H^5	H^3C-C C-C^6H^5	H^3C-C C-C^6H^5
C—CH	C—CH	C—CH
$COOC^2H^5$	$COOCH^3$	COOH

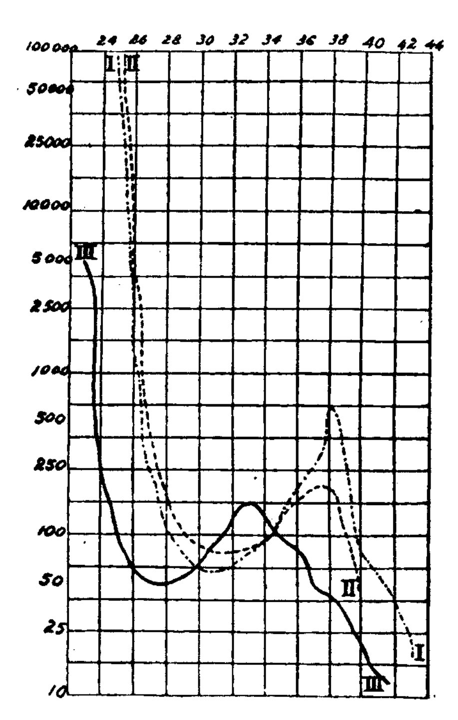


Fig. 4.

Ici encore nous pouvons noter une différence tout à fait tranchée du spectre de la diazine-1.2 et des spectres des pyrrols aminés. Les courbes des pyrrols mentionnés seront examinées dans un mémoire ultérieur.

La figure 4 contient les courbes de trois dihydro-diazines-1.2 notées ci-dessus. La courbe I correspond à l'éther diméthyl-3.6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique-4; l'éther dicarbonique correspondant est présenté par la courbe II; enfin la courbe III représente l'éther methyl-3-phényl-6-dihydro-4.5-diazine-1.2-monocarbonique. Les courbes I et II coïncident à peu près. Or, l'introduction d'un groupe éthoxyle dans le noyau de l'éther monocarbonique n'a presque point d'influence sur le spectre d'absorption. La substitution d'un méthyle par un phényle provoque un déplacement de la courbe vers le rouge à peu près à $1/\lambda$ 300, mais il reste sans influence sur l'intensité d'absorption.

Notre mémoire terminé, nous venons de recevoir la conférence de A. Orékoff (1). Nous avons trouvé dans cette conférence des idées analogues à celles que nous avançons dans notre mémoire. Nous ne citons pas les travaux de M. Flürscheim et d'autres, la plupart des journaux fondamentaux, spécialement les journaux anglais, font défaut à Ekatérinoslav.

L'absence de spectrographe à Ekatérinoslav entrave fortement nos travaux expérimentaux.

Ekatérinoslav, Institut des mines.

N° 113. — Sur les pouvoirs rotatoires du bornéol, de l'isobornéol et de quelques éthers, par P. PEIGNIER.

(23.6.1926.)

Au cours de recherches dans les séries bornylique et isobornylique entreprises en collaboration avec M. Vavon, j'ai été amené à préparer de l'isobornéol pur et divers éthers (2). Les corps obtenus étaient actifs à la lumière polarisée; je les ai étudiés comparativement avec le bornéol et ses dérivés correspondants, principalement au point de vue de la variation de leur pouvoir rotatoire en fonction du solvant utilisé.

Cette étude avait été faite sur les alcools par M. Haller (3) à la concentration 0,077 et pour la lumière du sodium. Le fait saillant était que le pouvoir rotatoire de l'isobornéol présentait des variations beaucoup plus grandes que celui du bornéol.

Pour chaque solution, j'ai pris les rotations pour les trois raies principales de l'arc au mercure de longueurs d'onde 578, 546 et 436. Le polarimètre utilisé permettait la mesure des rotations avec une approximation de 2 minutes d'angle pour les deux premières longueurs d'onde et de 4 minutes environ pour la dernière.

(1) La théorie de l'affinité variable et ses applications en chimie organique, voir *Les Actualités de chimie contemporaine* (3), 1925.
(2) Vavon et Peignier, *Bull. Soc. chim.*, 1926.
(3) Haller, *C. R.*, 1891, t. 112, p. 143.

Bornéol.

Les mesures furent faites sur un bornéol naturel gauche $f = 208°$ (cor.). Son pouvoir rotatoire dans l'alcool ($[\alpha]_{578} = -39°$) concordait avec la valeur admise pour le corps pur. De plus, une solution acétique de ce bornéol agitée pendant 5 h. en atmosphère d'hydrogène et en présence de 8 gr. de noir de platine *capable d'hydrogéner l'isobornéol* n'a pas changé de pouvoir rotatoire. L'alcool étudié ne renfermait donc ni camphre, ni isobornéol actifs (1) :

C = 0,05. Rotations prises dans un tube de 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acide acétique	22°	—3°30′	—4°	—6°48′	—35°	1,94
Alcool méthylique...	22	—3,18	—4,17	—7,30	—38	1,97
Alcool éthylique.....	24	—3,54	—4,28	—7,44	—39	1,98
Acétate d'éthyle.....	16	—4	—4,34	—7,56	—40	1,98
Ether	16	—4,2	—4,34	—8	—40,3	1,98
Benzène.............	22	—4,10	—4,45	—8,10	—41,7	1,96
Pyridine.............	15	—41,3	—4,48	—8,14	—42,2	1,95

C = 0,2. Longueur du tube : 5cm,03.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acide acétique	23°	—3°34′	—4°4′	—6°56′	—35°4	1,94
Alcool éthylique.....	15	—3,54	—4,26′	—7,42	—38,8	1,97
Acétate d'éthyle.....	16	—4,5	—4,38	—8	—40,6	1,96
Ether...............	15	—4,6	—4,40	—8,2	—40,7	1,96
Benzène.............	23	—4	—4,36	—7,56	—39,8	1,98
Pyridine.............	15	—4,9	—4,42	—8,16	—41,2	1,99

Ces résultats accusent une influence nette du solvant sur le pouvoir rotatoire du bornéol. J'ai retrouvé les mêmes différences dans l'acide acétique, l'alcool éthylique et le benzène sur un bornéol droit préparé à partir du pinène d'Alep et purifié par saponification et cristallisations fractionnées de son phtalate acide (2).

Des variations semblables avaient déjà été observées par Pea-

(1) *C. f.* Vavon et Peignier : *loc. cit.*
(2) Vavon et Peignier, *loc. cit.*

cock (1), mais sur un bornéol de faible activité; l'auteur le dit partiellement racémisé, sans toutefois donner de preuves de l'absence d'isobornéol.

La dispersion rotatoire du bornéol semble assez constante : les valeurs de $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$ trouvées diffèrent de leur valeur moyenne 1,97 de moins de 1,6 0/0. C'est également celle donnée par M. Darmois dans l'éther et l'alcool méthylique (2). Kenyon et Pickard ont trouvé, en solution alcoolique, une valeur voisine 1,945 (3). Au contraire, Lowry et Cutter (4), en étudiant en solution benzénique un bornéol de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +28°$, ont trouvé des nombres qui conduisent à une valeur anormalement élevée $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}} = 2,45$. Cette dispersion, qui n'est certainement pas celle du bornéol, ne peut guère s'expliquer que par la présence, dans le produit étudié, d'impuretés actives (probablement isobornéol gauche et camphre droit).

Isobornéol.

L'isobornéol utilisé avait été préparé à partir du pinène d'Alep. Les procédés de purification mis en œuvre m'ont permis d'isoler le corps gauche souillé seulement d'une petite quantité de racémique (4,7 0/0) non séparable de cette façon. Pour avoir les valeurs vraies du pouvoir rotatoire, les nombres observés doivent être multipliés par le facteur 1,049. Je donne, à côté du pouvoir rotatoire observé, le pouvoir rotatoire corrigé de cette manière :

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$ Observé	$[\alpha]_{578}$ Corrigé	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acide acétique	23°	−3°47'	−4°18'	−7°	−37°8	−39°7	1,85
Alcool éthylique	22	−3,24	−3,48	−6,14	−34	−35,7	1,83
Pyridine	15	−2,54	−3,16	−5,20	−29	−30,4	1,84
Ether	20	−2,42	−3,2	−4,54	−27	−28,3	1,81
Sulfure de carbone	23	−2,12	−2,28	−3,56	−22	−23,1	1,79
Cyclohexane	21	−2,10	−2,24	−3,46	−21,7	−22,7	1,74
Chloroforme	21	−2,4	−2,18	−3,38	−20,7	−21,7	1,76
Benzène	22	−1,56	2,9	3,22	−19,3	−20,3	1,74

(1) PEACOCK, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 2785.
(2) DARMOIS, *Ann. de Ch. et Ph.* (8), 1911, t. **22**, p. 547.
(3) KENYON et PICKARD, *Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 59.
(4) LOWRY et CUTTER, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 614.

C = 0,2. Longueur du tube : $5^{cm},03$.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
Acide acétique.......	20°	−3,48′	−4,18	−7°	−37°8	−39°6	1,84
Alcool éthylique.....	20	−3,26	−3,50	−6,18′	−34,1	−35,8	1,83
Pyridine.............	15	−2,56	−3,18	−5,24	−29,2	−30,6	1,84
Ether................	20	−2,45	−3,6	−5,2	−27,3	−28,7	1,83
Sulfure de carbone ..	21	−2,40	−3	−4,50	−26,5	−27,8	1,81
Cyclohexane..........	21	−2,50	−3,12	−5,6	−28,2	−29,6	1,80
Chloroforme..........	20	−2,17	−2,32	−3,58	−22,7	−23,8	1,74
Benzène..............	20	−2,20	−2,36	−4,8	−23,2	−24,3	1,77

Comme l'avait montré M. Haller, la nature du solvant a une grosse influence sur le pouvoir rotatoire de l'isobornéol.

Les solvants qui fournissent de faibles valeurs en solution diluée donnent des nombres plus élevés en solution concentrée. Le fait est particulièrement sensible dans le cyclohexane : à la concentration $c = 0{,}01$, le pouvoir rotatoire de l'isobornéol s'y abaisse à $[\alpha]_{578} = -17°,2$. A la même concentration le benzène donne $[\alpha]_{578} = -19°,7$ et en solution concentrée ($c = 0{,}3$) $[\alpha]_{578} = -27°,1$.

La dispersion rotatoire présente des variations notables. De plus, il semble exister une relation entre sa valeur et celle du pouvoir rotatoire.

Si on porte sur deux ordonnées des longueurs proportionnelles aux pouvoirs rotatoires observés pour les longueurs d'onde 578 et 436, et si on joint les points correspondant à une même solution, on obtient un faisceau de droites concourantes aux erreurs près des mesures polarimétriques. Ce diagramme, dû à M. Darmois (1), est caractéristique des mélanges de deux corps actifs seulement.

Etant donné ce résultat, on est en droit de penser que l'isobornéol en solution peut exister sous deux formes, et la cause des variations observées serait un changement dans la proportion de chacune d'elles. Ce fait est tout à fait comparable à ceux mentionnés par M. Lucas sur les pouvoirs rotatoires du camphre et de certains alcoylcamphres (2).

J'ai cherché à me rendre compte si l'une des deux formes n'était pas une simple association de deux ou plusieurs molécules d'isobornéol. Dans ce but, j'ai déterminé par cryoscopie le poids moléculaire de l'isobornéol dans l'acide acétique et dans le benzène, solvants qui donnent, en solution diluée, des pouvoirs rotatoires très différents. Les résultats sont les suivants :

(1) Darmois, *Ann. de Ch. et Ph.* (8), 1911, t. **22**, p. 495.
(2) Lucas, *C. R.*, t. **181**, p. 45 et t. **182**, p. 378.

Acide acétique :

Solvant	26gr,02	Solvant	26gr,02
Substance	0gr,3214	Substance	0gr,5720
Abaissement...	0°,30	Abaissement ..	0°,53
P. M. 160,6		P. M. 161,7	

Benzène :

Solvant	22gr,43	Solvant........	22gr,3
Substance	0gr,3686	Substance	0gr,6666
Abaissement...	0°,525	Abaissement...	0°,93
P. M. 153,4		P. M. 157,5	

Le poids moléculaire calculé pour $C^{10}H^{18}O$ est 154,1.

La proportion de molécules associées dans ces deux cas extrêmes est donc très petite. Pour influer d'une manière aussi prononcée sur le pouvoir rotatoire, il faudrait que l'association possédât un pouvoir rotatoire propre très élevé, plus de vingt fois celui de la molécule simple. Il paraît plus vraisemblable que les deux formes envisagées correspondent à deux configurations distinctes de cette molécule simple.

Éthers bornyliques.

A. — *Phtalate acide.*

Le phtalate employé fut préparé à partir d'un bornéol naturel pur (n'gaï) :

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acétate d'éthyle	27°	−6°5′	−6°58′	−12°34′	−60°8	2,07
Acétone	28	−6	−6,54	−12,32	−60	2,09
Alcool éthylique......	22	−5,58	−6,50	−12,20	−59,7	2,07
Acide acétique........	27	−5,48	−6,37	−11,38	−58	2,00
Chloroforme...........	27	−5,14	−5,56	−10,28	−52,3	2,00
Benzène...............	27	−4,34	−5,12	−9,12	−45,7	2,01

C = 0,2. Longueur du tube 5cm,03

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acétone	28°	−6°2′	−6°56′	−12°38′	−60°	2,09
Alcool éthylique	27	−5,51	−6,40	−12	−58,1	2,05
Chloroforme...........	27	−5,20	−6,4	−10,44	−53	2,01

B. — *Benzoate.*

Il fut préparé à partir du même alcool que le phtalate acide :

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acide acétique.......	26°	—4°56′	—5°34′	—9°20′	—49°3	1,89
Chloroforme	26	—4,32	—5,6	—8,22	—45,3	1,84
Alcool éthylique.....	26	—4,20	—4,56	—8,18	—43,3	1,91
Benzène.............	26	—3,54	—4,22	—7,14	—39	1,85

Mesures faites sans solvant. Tube de 5cm,03.

t	Densité à 19°	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
19°	1,0512	— 21°4′	— 23°52′	— 39°54′	— 39°83	1,894

C. — *Succinate acide.*

Le bornéol ayant servi à préparer cet éther provenait du pinène d'Alep et renfermait 5 0/0 de racémique. Je donne, à côté des pouvoirs rotatoires mesurés, ceux corrigés en tenant compte de cette teneur :

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$ Observé	$[\alpha]_{578}$ Corrigé	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Acide acétique	25°	+3°37′	+4°6′	+6°56′	+36°2	+38°	1,92
Alcool éthylique.....	20	+3,34	+4,2	+6,46	+35,7	+37,6	1,90
Benzène.............	25	+2,52	+3,14	+5,26	+28,7	+30,2	1,90

D. — *Isovalérate.*

Même remarque que pour le succinate acide :

C = 0,05. Longueur du tube : 10 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
Acide acétique	25°	+1°57′	+2°12′	+3°50′	+39°	+41°	1,96
Alcool éthylique	24	+1,50	+2,7	+3,34	+36,7	+38,6	1,95
Benzène	25	+1,35	+1,48	+3,6	+31,7	+33,4	1,96

Mesures faites sans solvant. Tube de 5cm,03.

t	Densité à 25°	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
25°	0,942	+17°24′	+19°46′	+33°6′	+36°7	+38°7	1,902

Éthers isobornyliques.

A. — *Phtalate acide :*

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Benzène	28°	−8°37′	−9°54′	−17°50′	−86°2	2,07
Alcool éthylique	20	−8,32	−9,46	−17,28	−85,3	2,05
Acétate d'éthyle	26	−8,24	−9,34	−16,58	−84	2,02
Acide acétique	19	−8,24	−9,34	−16,52	−84	2,01
Acétone	28	−8,14	−9,24	−16,40	−82,3	2,02
Chlorolorme	19	−8,3	−9,12	−16,12	−80,5	2,01

C = 0,2. Longueur du tube : 5cm.03.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
Alcool éthylique.....	22°	−8°30′	−9°42′	−17°10′	−84°5	2,02
Chloroforme.........	22	−8,12	−9,22	−16,40	−81,5	2,03
Acétone.............	28	−8,10	−9,20	−16,26	−81,2	2,01

B. — *Benzoate.*

L'éther dont je disposais ayant été préparé avec de l'isobornéol provenant de l'essence de pin d'Alep, je donnerai ici encore les pouvoirs rotatoires corrigés en admettant une proportion de 4,7 0/0 de racémique :

C = 0,05. Longueur du tube : 20 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
Acide acétique.......	26°	−8°20′	−9°30′	−16°24′	−83°3	−87°4	1,97
Alcool éthylique.....	25	−7,48	−8,52	−15,22	−78	−81,8	1,97
Chloroforme.........	25	−7,42	−8,46	−15,8	−77	−80,8	1,96
Benzène.............	26	−7,20	−8,20	−14,24	−73,3	−76,9	1,96

Mesures faites sans solvant. Tube de 5cm,03.

t	Densité à 16°	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
16°	1,057	−40°10′	−45°46′	−79°20′	−75°5	−79°2	1,975

C. — *Succinate acide.*

Même remarque que pour le benzoate :

C = 0,05. Longueur du tube : 10 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
Acide acétique.......	24°	−2°48′	−3°12′	−5°20′	−56°	−58,7	1,90
Alcool éthylique.....	20	−2,44	−3,4	−5,10	−54,7	−57,3	1,89
Benzène.............	24	−2,22	−2,44	−4,36	−47,3	−49,7	1,94

D. — *Isovalérate.*

Même remarque que pour le benzoate :

C = 0,05. Longueur du tube : 10 cm.

Solvant	t	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
Acide acétique	24°	— 3°	— 3° 23′	— 5° 40	— 60°	— 63°	1,89
Alcool éthylique.....	24	— 2,48′	— 3,9	— 5,20	— 56	— 58,7	1,90
Benzène	24	— 2,34	— 2,54	— 4,46	— 51,3	— 53,8	1,86

Mesures faites sans solvant. Tube de 5cm,03.

t	Densité à 21°	α_{578}	α_{546}	α_{436}	$[\alpha]_{578}$		$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$
					Observé	Corrigé	
21°	0,950	— 24° 12′	— 27° 28′	— 46° 20′	— 50° 7	— 53° 15	1,914

En résumé, on peut tirer de cette étude les conclusions suivantes :

1° Le pouvoir rotatoire du bornéol n'est pas indépendant de la nature du solvant.

2° L'influence du solvant est beaucoup plus considérable dans le cas de l'isobornéol. Elle peut s'interpréter par l'existence de deux formes moléculaires du corps en solution.

3° Le solvant exerce aussi une action sur le pouvoir rotatoire des divers éthers étudiés. Toutefois les éthers isobornyliques ne présentent pas des variations comparables à celles de l'alcool libre; elles sont même moindres que celles des éthers bornyliques correspondants.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 114. — Etude du système nitrate d'uranyle, acide nitrique, eau; par A. COLANI.

(3.7.1926.)

Berzélius, critiquant les travaux de Péligot, considérait le nitrate d'uranyle ordinaire comme un nitrate basique et admettait l'existence d'un sel plus acide qui serait le véritable sel neutre uranique. Peligot (1) cherchant à préparer ce nitrate acide, a obtenu l'hydrate

(1) *Ann. Chim. phys.* (3), 1844, t. **12**, p. 557.

ordinaire à $6H^2O$ en faisant cristalliser le nitrate d'uranyle dans une liqueur très riche en acide nitrique. Ce nitrate acide de Berzélius n'a du reste jamais été retrouvé par les chimistes qui se sont depuis lors occupés de la question. Schultz-Sellack (1), Ditte (2) puis Wassiljew (3), en faisant cristalliser le nitrate d'uranyle dans l'acide nitrique concentré, ont obtenu l'hydrate à $3H^2O$; enfin Wassiljew, en opérant avec de l'acide nitrique de $D = 1{,}502$ a préparé l'hydrate à $2H^2O$. Les hydrates du nitrate d'uranyle ont fait depuis lors l'objet de diverses publications dues entre autres à Löwenstein (4), Lebeau (5), de Forcrand (6).

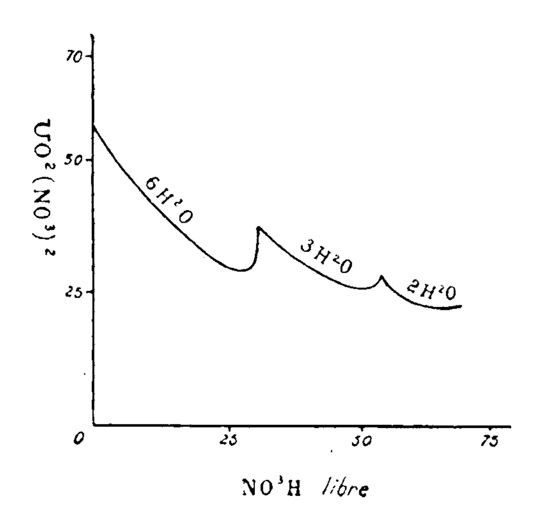
J'ai cherché à préciser les conditions d'existence de ces corps en étudiant à la température de 25° le système nitrate d'uranyle, acide nitrique, eau, système qui, à ma connaissance, n'a pas encore été publié. J'opérais en saturant par le nitrate d'uranyle des mélanges d'eau et d'acide nitrique ou d'acide nitrique monohydraté et d'acide à 40 B. Pour les concentrations en acide nitrique allant jusqu'à 40 B, j'employais l'hydrate à $6H^2O$; avec l'acide nitrique plus concentré, je me suis servi de l'hydrate à $6H^2O$ longuement déshydraté dans le vide sulfurique. Avec l'acide nitrique faible ou moyennement concentré, il est très facile d'éviter absolument la présence de vapeurs nitreuses. Pour les fortes concentrations, il n'en est plus de même; leur présence en faibles quantités ne semble pourtant pas modifier sensiblement la solubilité du nitrate d'uranyle; il en est tout au moins ainsi jusqu'à la liqueur contenant environ pour 100 gr. de solution : 70 gr. de NO^3H et 23 gr. de $UO^2(NO^3)^2$ (ce qui correspond à un acide nitrique à 93,3 0/0 de NO^3H, en tenant compte des $2H^2O$ d'hydratation du nitrate d'uranyle). Pour les concentrations supérieures, on voit les vapeurs nitreuses disparaître de l'atmosphère des flacons, elles sont en effet absorbées par la liqueur avec probablement formation de corps voisins de celui décrit par Spaeth (7) de formule brute $U(NO^3)^4$. Dans ce cas on obtient des résultats un peu différents suivant la teneur initiale de l'acide en vapeurs nitreuses, mais la phase solide reste toujours formée, s'il y a peu de vapeurs nitreuses, par l'hydrate à $2H^2O$. Ceci démontre l'inexistance du nitrate acide de Berzélius.

Les phases solides étant difficiles à débarrasser sans altération de l'eau-mère qui les imprègne, j'ai déterminé leur nature par la méthode des restes de Schreinemakers; cette méthode m'a donné ici des indications précises (8).

(1) *Zeit. Chem.*, 1870, t. **6**, p. 646.
(2) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1879, t. **18**, p. 337.
(3) *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1910, t. **42**, p. 570-581.
(4) *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. **63**, 1909, p. 105.
(5) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1911, t. **9**, p. 295 et 298; 1912, t. **11**. p. 787.
(6) *Ann. Chim.* (9), 1915, t. **3**, p. 5.
(7) *Mon. f. Chem.*, 1912, t. **33**, p. 853-857.
(8) Elle est beaucoup plus incertaine dans l'étude, presque terminée, du système sulfate d'uranyle, acide sulfurique, eau, système que je me réserve de publier ultérieurement.

Les nombres que j'ai trouvés, exprimés en grammes pour 100 gr. de solution, sont réunis dans le tableau suivant (température 25°).

NO^3H libre	$UO^2(NO^3)^2$	Phase solide
0	56,08	
12,35	40,36	
25,14	30,29	
28,67	29,65	$UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$
29,84	31,27	
30,43	36,72	
30,15	37,99	
32,31	36,28	
46,12	27,18	
50,43	25,79	$UO^2(NO^3)^2, 3H^2O$
53,20	26,77	
53,71	27,49	
55,24	27,24	
60,38	23,65	$UO^2(NO^3)^2, 2H^2O$
66,71	22,29	
68,83	22,49	



La courbe obtenue montre qu'il n'existe que trois hydrates du nitrate d'uranyle, ce qui concorde avec les résultats de Löwenstein, obtenus tout autrement. Elle confirme et précise les données des expérimentateurs qui m'ont précédé, sauf celles de Berzélius.

N° 115. — Sur le chimisme du mordançage des images argentiques par le sulfocyanure cuivrique;

par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

(28.6.1926.)

Dans des études précédentes, nous avons indiqué les intéressantes applications auxquelles peut donner lieu le mordançage des images argentiques au moyen d'une solution renfermant un mélange de sulfate de cuivre, de sulfocyanure alcalin, de citrate de potasse et d'acide acétique, solution dont la composition initiale avait été indiquée par Christensen (1).

Nous avons montré que ce mordant qui blanchit complètement l'image permet de fixer, sur le composé argentique ainsi formé, diverses matières colorantes basiques ne teignant pas la gélatine. Nous avions choisi des colorants rouge, jaune et bleu dont le mélange en diverses proportions peut fournir par teinture une gamme de tons extrêmement variés.

D'autre part, si les proportions des trois couleurs fondamentales sont telles que la solution résultante présente une teinte neutre et si l'on opère sur des phototypes, on peut réaliser leur renforcement et obtenir une intensification des négatifs égale et même supérieure à celle que donnent les autres méthodes connues.

Dans le présent travail, nous avons étudié le mécanisme de ce procédé de mordançage en cherchant à élucider les points suivants :

1° Quelles sont les réactions qui entrent en jeu quand on mélange les réactifs composant le mordant?

Ces réactifs sont-ils tous nécessaires et les proportions adoptées sont-elles bien celles qui conviennent le mieux?

2° Quelle est la composition de l'image mordancée ?

Etude du mordant. — La formule indiquée par Christensen est la suivante :

Eau	1000 cc.
Sulfate de cuivre	40 gr.
Citrate de potasse (trimétallique)	60 gr.
Sulfocyanure de potassium	20 gr.
Acide acétique cristallisable	30 cc.

La préparation s'effectue d'abord en dissolvant séparément, d'une part, le citrate de potasse, le sulfate de cuivre et l'acide acétique, d'autre part, le sulfocyanure de potassium; on ajoute ensuite par petites portions, en agitant, cette dernière solution à la première. Il se précipite du sulfocyanure cuivrique qui se dissout au fur et à mesure qu'il se forme; le mélange se trouble au bout de peu de temps, la liqueur dégage de l'acide cyanhydrique et laisse déposer une petite quantité d'un précipité blanc qui continue à se déposer lentement pendant plusieurs jours.

Ce précipité, que nous avons identifié avec le sulfocyanure cui-

(1) *Photographisch Korrespondenz*, 1919, p. 274.

vreux, se forme vraisemblablement par l'action de l'eau sur le sulfocyanure cuivrique suivant l'équation :

$$6Cu(CNS)^2 + 4H^2O = 3Cn^2(CNS)^2 + 5HCNS + HCN + SO^4H^2$$

Si l'on prépare, en effet, du sulfocyanure cuivrique par l'action du sulfate de cuivre sur un sulfocyanure alcalin, en l'absence du citrate de potasse et d'acide acétique, le sulfocyanure cuivrique noir qui prend naissance se transforme peu à peu, sous l'action de l'eau, en sulfocyanure cuivreux blanc insoluble et il se dégage de l'acide cyanhydrique. Le sulfocyanure cuivrique récemment précipité, agité avec de l'eau, se réduit également à l'état de sulfocyanure cuivreux blanc et il y a libération d'acide sulfocyanhydrique, dont une partie est oxydée par l'oxygène de l'eau avec formation d'acide cyanhydrique et d'acide sulfurique, conformément à l'équation que nous avons indiquée plus haut.

Cette réaction se poursuit au fur et à mesure qu'on ajoute une nouvelle quantité de sulfocyanure cuivrique. L'acidité de la solution augmente parallèlement à la quantité de sulfocyanure cuivreux. Cette acidité croissante n'empêche pas la transformation du sel cuivrique en sel cuivreux mais la ralentit seulement. La solution aqueuse de sulfocyanure cuivrique récemment préparée, de couleur vert clair, mordance les épreuves argentiques aussi bien sans citrate de potasse, ni acide acétique, qu'en présence de ces réactifs. C'est donc bien le sulfocyanure cuivrique qui est l'agent actif du mordançage (1).

Si, dans la formule indiquée par Christensen, on compare les proportions de sulfocyanure alcalin et de sulfate de cuivre mises en présence, on trouve qu'il y a excès notable de sulfate de cuivre sur la quantité théorique nécessaire à la formation de sulfocyanure cuivrique.

En effet, à 20 gr. de sulfocyanure de potassium CSNK correspondent seulement 25gr,6 de sulfate de cuivre $CuSO^4 + 5$ Aq au lieu de 40 grammes. L'expérience prouve que cet excès de sulfate de cuivre est inutile. Le mordançage n'a pas lieu quand on supprime l'acide acétique, tandis qu'aucune addition de cet acide n'est néces-

(1) *Nota.* — Quand on prépare du sulfocyanure cuivrique par double décomposition entre le sulfate de cuivre commercial et le sulfocyanure d'ammonium, l'eau mère est fortement colorée en brun rouge et cette coloration est d'autant plus intense qu'on a employé, pour cette réaction, une solution plus concentrée de sulfate de cuivre. Lorsqu'on lave à l'eau, le précipité de sulfocyanure cuivrique provenant de cette réaction, l'eau de lavage très colorée en brun rouge au début devient de moins en moins teintée, à mesure qu'on augmente le nombre de lavages : la coloration n'est donc pas due à la dissolution du sulfocyanure cuivrique. Nous avons reconnu que cette coloration provient de la formation du sulfocyanure ferrique par suite de la présence de sulfate ferrique dans le sulfate de cuivre commercial et on n'arrive à éliminer cette impureté dans ce sel qu'après plusieurs cristallisations, lavage et essorage des cristaux. Avec le sulfate de cuivre ainsi purifié, les eaux-mères et les eaux de lavage du sulfocyanure cuivrique ne présentent plus que la coloration vert clair qui correspond à la dissolution du sulfocyanure cuivrique.

saire quand on emploie la solution de sulfocyanure cuivrique dans l'eau pure.

Si la présence du citrate de potasse n'est pas inutile pour réaliser le mordançage, elle permet toutefois de dissoudre une plus grande quantité de sulfocyanure cuivrique, probablement par formation d'un complexe stable. On peut, grâce à cette addition dissoudre environ 2 0/0 de sulfocyanure cuivrique, alors que la solubilité de ce sel dans l'eau n'est que de 1 0/0. D'autre part, la solution est notablement plus stable en présence de citrate alcalin et d'acide acétique; elle dépose, à la longue, de petites quantités de sulfocyanure cuivreux.

La proportion de sel de cuivre dissous peut être facilement évaluée en transformant le sulfocyanure cuivrique soluble en sel cuivreux insoluble au moyen du bisulfite de soude et en pesant ce sel cuivreux.

Analyse de l'image mordancée. — Des phototypes ont été traités par le mélange indiqué ci-dessus jusqu'à leur complet blanchissement, puis lavés pour éliminer toute trace de réactif non fixé sur l'image. La couche des plaques a été ensuite détachée du verre et placée dans un nouet de toile, puis lavée de nouveau en immergeant ce nouet dans l'eau et le pressant à plusieurs reprises. La matière contenue dans le nouet recueillie après pressage et bien égouttée a été traitée, à l'ébullition, par l'acide nitrique à 40° Bé pour détruire la gélatine, il est resté tout d'abord un résidu blanc formé par du sulfocyanure d'argent qui se dissout peu à peu, le soufre se transformant ainsi en acide sulfurique et l'argent en nitrate d'argent; on a obtenu finalement une liqueur bleue qui a été évaporée pour chasser l'acide nitrique en excès puis reprise par l'eau; l'argent a été précipité par l'acide chlorhydrique, le chlorure d'argent a été pesé et l'on a précipité l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte qui a été pesé. Dans le filtrat, le cuivre a été précipité par l'hydrogène sulfuré et le sulfure de cuivre a été finalement calciné puis pesé à l'état d'oxyde.

Des analyses répétées sur diverses séries de plaques n'ayant pas été mordancées simultanément dans le même bain conduisent à des résultats différents, quant aux proportions relatives de cuivre, d'argent et de soufre, soit parce qu'on n'arrive pas dans tous les cas au même degré de transformation de l'argent, soit parce qu'il se forme en présence de la gélatine un complexe de composition variable. Cette dernière hypothèse paraît vérifiée par le fait que l'argent libre très divisé ne fixe pas de cuivre, quand on l'agite dans le mordant en l'absence de gélatine. Toutefois, les quantités de cuivre, de soufre et d'argent paraissent être sensiblement dans les rapports suivants :

Argent 1 Cuivre 0,55 Soufre 0.75

Ces proportions ne diffèrent pas notablement de celles qui correspondraient à la simple réduction du sulfocyanure cuivrique par l'argent sans qu'il y ait dissolution de ce métal dans le bain.

Cette réaction serait représentée par l'équation suivante :

$$(CNS)^2Cu + Ag^2 = (CNS)^2Cu^2 + 2CNSAg$$

Il est donc probable qu'il se forme des complexes multiples et non une combinaison unique définie.

Conclusions.

1° L'agent actif du mordançage de l'image argentique dans le mélange de sulfate de cuivre, de sulfocyanure alcalin, de citrate de potasse et d'acide acétique est le sulfocyanure cuivrique qui agit aussi bien en simple solution aqueuse qu'en présence de citrate de potasse et d'acide acétique. Toutefois, l'addition de ces deux substances augmente notablement la solubilité du sel cuivrique et la stabilité de ses solutions.

2° Le précipité blanc qui se forme peu à peu dans la solution de mordançage est du sulfocyanure cuivreux, provenant de l'action réductrice de l'hydrogène de l'eau sur l'acide sulfocyanhydrique, l'oxygène de cette eau transformant en acide sulfurique le soufre de l'acide sulfocyanique, en libérant l'acide cyanhydrique.

3° L'image mordancée est vraisemblablement constituée par un complexe du sulfocyanure cuivreux et du sulfocyanure d'argent dont la composition assez variable paraît comporter cependant, en général une molécule de sel cuivreux pour deux molécules de composé argentique.

N° 116. — Sur quelques hydrocarbures diéthyléniques (2° note); par René ESCOURROU.

(21.6.1926.)

En vue de préparer une nouvelle série d'hydrocarbures diéthyléniques, nous avons déshydraté nos méthylhepténols.

Si l'on excepte le cas du méthylphénylhepténol qui se déshydrate déjà par simple distillation dans le vide, en présence d'une trace d'acide, ces nouveaux alcools tertiaires exigent une action assez énergique.

Harries et R. Weil pour préparer le diméthyl-2.6 heptadiène-2.5 :

$$(CH^3)^2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}C(CH^3)^2$$

à partir du diméthylhepténol, formèrent d'abord le diméthyldibromoheptane :

$$(CH^3)^2CBr{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CBr(CH^3)^2$$

par l'action de l'acide bromhydrique en solution acétique sur l'alcool; puis, ils enlevèrent l'acide bromhydrique par la pyridine pour isoler l'hydrocarbure.

Ce mode opératoire que nous avons employé pour le diméthyloctenol est long et ne donne pas de bons rendements. De plus, il serait inapplicable aux termes supérieurs qui se dédoublent sous l'influence de l'hydracide. Aussi, avons-nous cherché un déshydratant convenable.

Nous avons adopté, comme agent de déshydratation, l'acide métaphosphorique d'abord utilisé dans le but de préparer des composés cycliques, et qui nous a conduit, au contraire, dans tous les

cas, aux hydrocarbures diéthyléniques correspondants; mais il faut l'employer en gros excès, pour éviter la formation d'acide pyrophosphorique, qui déterminerait, comme nous l'avons montré, une cyclisation simultanée.

Ces diènes se présentent tous comme des liquides très fluides et incolores, d'odeur fraîche, fruitée, agréable.

On constate une gradation régulière dans les points d'ébuliition.

Ils fixent le brome en solution chloroformique, mais par évaporation dans le vide, on n'isole pas de dérivé bromé cristallisé.

Le rendement qui est presque théorique dans le cas du diméthyloctadiène, baisse régulièrement et très sensiblement au fur et à mesure que les alcools sont plus condensés en carbone et cela confirme les observations faites sur l'intensité de la réaction de coupure (1).

Quant à la place de la double liaison, elle a été déterminée par l'ozone. Nous avons soumis à l'ozonisation le diméthylheptadiène, le diméthyldécadiène, le méthylphénylheptadiène, ainsi que le méthylbenzylheptadiène. Pour les homologues, nous avons raisonné par analogie. Généralement, la déshydratation a lieu par départ de l'hydroxyle et de l'atome d'hydrogène soudé au carbone 7; néanmoins, si cette forme est prédominante, elle n'est pas exclusive et l'ozone montre que l'on peut avoir un mélange d'isomères résultant des 3 modes d'élimination possible de l'oxhydrile avec les atomes d'H de carbone voisins.

Diméthyl-2.6 Heptadiène-1.5.

$$\begin{array}{l} CH^3\diagdown \\ \qquad\quad >C=CH-CH^2-CH^2-C=CH^2 \\ CH^3\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

Obtenu en chauffant le diméthylhepténol avec le double de son poids d'acide métaphosphorique six heures à 140-150° dans un ballon surmonté d'un tube faisant l'office de réfrigérant.

L'hydrocarbure purifié par distillation sur le sodium bout à 140-143° sous 745 mm. Le rendement atteint environ 90 0/0.

Il est identique à celui préparé par Harries et Weil (2) par débromhydratation au moyen de la pyridine du diméthyl-2.6-dibromoheptane-2.6.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable de fleurs.

Analyse. — Matière : $0^{gr},2039$; CO^2, 0,6482; H^2O, 0,2403. — Trouvé : C 0/0, 86.66; H 0/0, 13,09. — Calculé pour C^9H^{16} : C 0/0, 87,01; H 0/0, 12,99.

$$d_{11} = 0{,}7750 \quad n_D^{11} - 1{,}44707.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 42,75. — Calculé : 42,739.

Diméthyl-2.6 octadiène-2.6.

$$\begin{array}{l} CH^3\diagdown \\ \qquad\quad >C=CH-CH^2-CH^2-C=CH-CH^3 \\ CH^3\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

(1) Thèse doctorat, de Lyon (1910); *Bull.*, t. 39, p. 1121.
(2) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 845.

On chauffe le diméthylocténol avec l'acide métaphosphorique, 4 heures à 145-155°.

On entraîne ensuite par un courant d'anhydre carbonique et l'huile condensée, légèrement colorée en jaune, est lavée à l'eau, et séparée par décantation.

En rectifiant sur le sodium, on isole un liquide mobile, incolore, d'odeur légèrement menthée, très agréable.

Il passe entièrement à 165-166° sous 737 mm., ou à 89° sous 52 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,1130 ; CO^2, 0,3611 ; H^2O, 0,1319. — Trouvé : C 0/0, 87,15 ; H^2O, 12,97. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0, 86,95 ; H 0/0, 13,04.

Il se colore en rouge par l'acide sulfurique concentré. Il absorbe le brome en solution chloroformique, ce qui le différencie nettement du dérivé cyclé correspondant, qui ne le fixe que faiblement.

$$d_{12} = 0,7918 \qquad n_D^{15} = 1,45245$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 47,06. — Calculé : 47,342.

Diméthyl-2.6 nonadiène-2.6.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\rangle C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C{=}CH{-}CH^3{-}CH^3 \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

S'obtient par chauffage du propylméthylhepténol avec un excès d'acide métaphosphorique, au bain d'huile, six heures à 140-160°.

Rectifié sur du sodium, il bout à 181-183° sous 746 mm.

Il constitue un liquide d'odeur agréable, rappelant un peu celle de l'homologue inférieur.

Analyse. — Matière : 0gr,2100 ; CO^2, 0,6668 ; H^2O, 0,2461. — Trouvé : C 0/0, 86,60 ; H 0/0 13,02. — Calculé pour $C^{11}H^{20}$: C 0/0, 86,84 ; H 0/0, 13,15.

$$d_{10} = 0,8007 \quad n_D^{10} = 1,45807.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 51,82. — Calculé : 51,945.

Triméthyl-2.6.7 octadiène-2.6.

$$\begin{array}{l} CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \\ \quad\rangle C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C{=}C\langle \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

L'isopropyl méthylhepténol, chauffé d'abord modérément quatre heures à 130°, puis 8 heures à 170°, avec l'acide métaphosphorique, donne le diène correspondant.

Mais le rendement est faible (environ 20 0/0), et on isole à 174-176° une proportion notable de méthylhepténone qui provient du dédoublement cétonique.

L'hydrocarbure passe entre 182-183°, sous 756 mm., et il est nécessaire de le rectifier deux fois sur du sodium pour l'avoir pur.

C'est un liquide mobile, d'odeur agréable, rappelant celle du diméthylnonadiène, mais plus forte.

Analyse. — Matière : 0gr,2140; CO^2, 0,6809; H^2O, 0,2509. — Trouvé : C 0/0, 86,77; H 0/0, 13,03. — Calculé pour $C^{11}H^{20}$: C 0/0, 86,84; H 0/0, 13,15.

$$d_{11} = 0,8100 \quad n_D^{11} = 1,46085.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 51,50. — Calculé : 51,945.

La réfraction moléculaire trouvée est un peu faible. Il contient probablement une trace d'impureté. Les résultats de l'analyse montrent que ce ne peut être ni de l'alcool, ni de la méthylhepténone; c'est vraisemblablement un peu du dérivé cyclé, qui répond à la même formule brute, formé sans doute au contact d'une petite quantité d'acide pyrophosphorique, et qu'il n'est pas possible de séparer par distillation.

Diméthyl-2.6 décadiène-2.6.

$$(CH^3)_2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C(CH^3){=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$$

Obtenu en chauffant le diméthyl décénol cinq heures à 160°, avec un excès d'acide métaphosphorique.

Après traitement habituel, on sépare une huile qui bout à 82-84°, sous 10 mm., et à 201-202°, sous 747 mm.

Liquide mobile, incolore, d'odeur nettement différente de celle des homologues inférieurs et rappelant un peu l'essence de pétrole.

Analyse. — Matière : 0gr,2020; CO^2, 0,6413; H^2O, 0,2419. — Trouvé : C 0/0, 86,60; H 0/0 13,31. — Calculé pour $C^{12}H^{22}$: C 0/0, 86,74; H 0/0, 13,25.

$$d_{10} = 0,8034 \quad n_D^{10.5} = 1,45937.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 56.53. — Calculé : 56.548.

Triméthyl-2.6.9 Décadiène-2.6.

$$(CH^3)_2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C(CH^3){=}CH{-}CH^2{-}CH(CH^3)_2$$

Ce nouvel hydrocarbure a été obtenu de deux manières :

1° Chauffage de l'isoamyl méthylhepténol avec PO^3H, sept heures à 180°.

L'huile séparée, mobile, d'odeur agréable, fraîche et fruitée, bout à 214°, sous 742 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,2183; CO^2, 0,6908; H^2O, 0,2576. — Trouvé : C 0/0, 86,30; H 0/0, 13,11. — Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C 0/0, 86,66; H 0/0, 13,34.

$$d_{11} = 0,8037 \quad n_D^{11} = 1,45967.$$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 61,30. — Calculé : 61,151.

2° Nous avons indiqué que l'alcool chauffé trente heures à 180°, avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, ne s'éthérifie pas, mais se déshydrate.

A 116° sous 28 mm., on isole le diène qui, rectifié sur Na, distille à 213-214°, sous 750 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1420 ; CO^2, 0,04496 ; H^2O, 0,1685. — Trouvé : C 0/0, 86,35 ; H 0/0, 13,18. — Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C 0/0, 86,66; H 0/0, 13.34.

Cependant il faut noter que l'indice de réfraction est un peu différent : $n_D^{19} = 1,45617$.

L'analyse ne laissant aucun doute sur sa pureté, on ne peut expliquer cette variation qu'en admettant que la déshydratation, sous l'influence de l'anhydride acétique, ne se fait pas exactement de la même manière et donne naissance à un isomère.

Phényl-6 méthyl-2 heptadiène-2.6.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C - CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{C}{=}CH^2$$

Le phényl méthylhepténol chauffé cinq heures à 160°, avec un excès d'anhydride acétique a donné l'hydrocarbure qui purifié par distillation sur le sodium bout à 140-142°, sous 22 mm.

Liquide d'odeur faible, incolore.

Analyse. — Matière : 0gr,1744 ; CO^2, 0,5764 ; H^2O, 0,1477. — Trouvé : C 0/0, 90,14 ; H 0/0, 9,41. — Calculé pour $C^{14}H^{18}$: C 0/0, 90.32 ; H 0/0, 9,67.

$d_{10} = 0,9205$ $n_D^{13} = 1,53449$; $n_D^{19} = 1,53619$.

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 63,03. — Calculé : 62,467.

Le rendement est de 60 0/0 mais, lors de la rectification, on résinifie environ 20 0/0 du produit.

Ce diméthylheptadiène a été également préparé en chauffant l'alcool cinq heures à 165°, avec un excès d'acide métaphosphorique, mais, ainsi obtenu, il n'a pas exactement les mêmes constantes.

$Eb_{10} = 126\text{–}128°$ $Eb_{745} = 245\text{–}247°$ (*non corr.*)

$d_{10} = 0,9296$ $n_D^{19} = 1,54346$

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 63,11. — Calculé : 62,467.

Cependant l'analyse montre qu'il est pur : 0gr,2180 substance : CO^2, 0,7195 ; H^2O, 0,1890. — Trouvé : C 0/0, 90,01 ; H 0/0, 9,63. — Calculé pour $C^{14}H^{18}$: C 0/0, 90,32 ; H 0/0, 9,67.

A froid et au bout de quelques heures, le sodium le transforme en un polymère excessivement visqueux, qui a l'aspect de la gélatine.

L'exaltation de la réfraction moléculaire qui est de 0,64 pour cet hydrocarbure est comme l'a observé Bruhl (1) un phénomène constant pour les corps possédant un système de doubles liaisons conjuguées.

Ce diène ne se cyclise pas sous l'action de l'acide oxalique et on le retrouve inaltéré.

L'étude de sa constitution a été faite au moyen de l'ozone.

(1) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 1900.

Benzyl-6 méthyl-2 heptadiène-2.6.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle |\atop CH^2\text{-}C^6H^5}{C}=CH^2$$

La déshydratation au moyen du benzyl méthylhepténol est plus difficile que celle de l'alcool phénylé. Le chauffage avec l'anhydride acetique, six heures à 170°, le laisse inaltéré. Mais l'acide métaphosphorique conduit à l'hydrocarbure.

Rectifié sur le sodium il bout à 101-104° sous 4 mm. et à 136-138° sous 12 mm.

Vers 120° sous 4 mm., on sépare un peu de stilbène (F. 115°) provenant d'une impureté du chlorure de benzyle.

Le diène constitue un liquide assez mobile, à peine coloré en jaune, d'odeur aromatique agréable.

Analyse. — Matière, 0gr,2599 ; CO^2, 0,8547 ; H^2O, 0,2323. — Trouvé : C 0/0, 89,66; H 0/0, 9,93. — Calculé pour $C^{15}H^{20}$: C 0/0, 90,00; H 0/0, 10,00.
$d_{11} = 0{,}9289 \quad n_D^{11} = 1{,}53245$.

Réfraction moléculaire. — Trouvé : 66,77. — Calculé : 67,470.

Il faut noter une légère dépression dans la réfraction moléculaire. L'absence d'exaltation milite en faveur du diène-2.6 et montre que l'oxhydrile ne part pas avec l'hydrogène du CH^2 benzylique. L'oxydation par l'ozone le confirme.

(Faculté des sciences de Lyon. Laboratoire de chimie générale.)

N° 117. — Note sur la préparation de l'α-monochlorhydrine de la glycérine, par MM. J. BŒSEKEN et P. H. HERMANS.

(24.7.1926.)

MM. E. Fourneau et J. Ribas y Marquès, dans un mémoire en ce journal ([4], t. **39**, p. 699-700), ont communiqué une méthode pour la préparation de l'α-monochlorhydrine pure qui, comme nous désirons le remarquer, a été déjà décrite par nous, en 1923, comme suit (1) : On fait bouillir pendant une heure 50 gr. d'épichlorhydrine avec 40 gr. d'eau et 5 cc. d'acide sulfurique 4 *n* ; puis on rend la liqueur légèrement alcaline avec de la potasse et on épuise par l'éther. Après avoir séché la solution éthérée par du sulfate de soude anhydre, l'éther a été évaporé et le reste distillé à pression réduite. La plus grande partie de la glycérine formée par saponification reste dans le ballon de distillation : enfin le produit a été rectifié six fois en ajoutant du carbonate de baryum. P. d'éb. 116°/11 mm.

$$d_4^{17,5} = 1{,}322 \qquad n_D^{17,5} = 1{,}4820.$$

Conductibilité spéc. d'une sol. $0.5n = 8.3 \times 10^{-6}$ KHb.

(Delft-Breda, juillet 1926.)

(1) Sur les équilibres entre quelques glycols et leurs combinaisons acétoniques, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, t. **42**, p. 1106 ; 1923.

N° 118. — Nouvelles synthèses du glucophosphate de chaux et du glycérophosphate de chaux; S. SABETAY.

(12.6.1926.)

Les nombreux travaux publiés dans ces derniers temps sur les éthers glucophosphoriques, m'ont suggéré l'idée de chercher des moyens pratiques pour la préparation de ces éthers. Mon but n'était donc pas tant de synthétiser des éthers phosphoriques de constitution bien déterminée, que d'obtenir des substances nouvelles se rapprochant de produits naturels rares et coûteux. J'ai surtout dirigé mon attention sur les sels de chaux des éthers phosphoriques des sucres. Je me suis occupé également de la synthèse du diphosphoglycérate de calcium, substance trouvée dans le sang par Greenwald (1). Mes recherches s'étendent donc aux éthers phosphoriques de l'acide lactique, de l'acide glycérique, du glucose et de la glycérine. Dans ce présent mémoire j'exposerai les résultats de mes expériences sur le glucose et la glycérine entreprises sous la direction de M. Fourneau qui m'a aidé de ses conseils.

L'action de l'acide phosphorique ou des phosphates sur la glycérine et ses dérivés halogénés par un chauffage prolongé, a été assez bien étudiée. Les glycérophosphates sont des produits industriels et on est arrivé à les obtenir cristallins. Le fait essentiel qui résulte des travaux antérieurs est que l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine ne mène pas à des substances homogènes mais à un mélange non seulement d'isomères mais aussi de diéthers, de diglycérophosphates, etc. (2). Ces dernières substances n'étant pas stables à chaud en présence d'alcali, on peut les faire rétrograder par chauffage avec du lait de chaux. Etant donnée la sensibilité du glucose, il va de soi qu'on a cherché d'autres moyens que l'action de l'acide phosphorique à chaud pour obtenir l'éthérification. La plupart des réactions trouvées ne sont intéressantes qu'au point de vue théorique. Je me bornerai pour ce motif à ne faire état que des travaux de Neuberg (3) et de Langheld (4) qui ont donné des méthodes permettant de fabriquer en grand certains éthers phosphoriques. La méthode biochimique qu'on utilise (Farben Fabriken Bayer et C°) pour la synthèse du fructose-diphosphate de calcium (candioline) est un joli exemple d'application des enzymes à la synthèse des substances organiques.

Neuberg emploie l'action de l'oxychlorure de phosphore sur une solution aqueuse d'hydrate de carbone. Pour fixer l'acide chlorhydrique qui se forme, il utilise la chaux et, dans le cas de substances sensibles aux alcalis comme le glucose, le carbonate de chaux. Langheld fait agir le métaphosphate d'éthyle sur les polyalcools à chaud ou à froid. Les deux méthodes permettent

(1) *Journ. biol. Chem.*, 1925, t. 63, p. 339-349.
(2) O. Bailly et Y. Gaumé, *Journ. de Ph.*, 1925, t. 241,.
(3) Neuberg et Pollak, *Biol. Zeit.*, 1910, t. 23, p. 515; *Biol. Zeit.*, t. 26, p. 528; *Biol. Zeit.*, t. 36, p. 5; *D. ch. G.*, t. 43, p. 2061.
(4) *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 1854; *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 2077; *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1125 et 3753.

d'obtenir des éthers phosphoriques qui, si l'on fait abstraction de l'homogénéité de ces substances, présentent les caractères des monoéthers CHO.PO^3Ca. Les résultats des analyses concordent avec cette formule et aucune observation (1) ne montre la présence, par exemple, des éthers CHO.PO^2Ca 1/2.O.CH ou des diéthers

$$\begin{matrix} | \\ CHO \\ | \\ CHO \\ | \end{matrix} \Big\rangle POOCa\,1/2.$$

Une nouvelle méthode, bien simple et riche en applications, surtout dans la série des sucres, a été introduite par Emile Fischer (2), qui a fait agir l'oxychlorure de phosphore à froid sur une solution ou suspension du polyalcool dans la pyridine ou la quinoléine anhydres. La décomposition du sel pyridinique par la baryte permet d'obtenir, après avoir fixé le chlore à l'état de sel argentique, le sel de baryum de l'éther phosphorique. L'application de cette méthode à la synthèse de l'éther phosphorique du théophyllineglucoside ne mène pas exclusivement au monoéther CHO.PO^3Ba, mais à un mélange d'éthers d'où a été isolé l'éther CHO.PO^2H, monobasique, que Fischer a obtenu cristallisé et qu'il suppose être un diéther. La même méthode appliquée d'une part au méthylglucoside conduit au monoéther CHO.PO^3H^2 et d'autre part à l'acétoneglycérine, fournit l'acétoneglycérinemonophosphate. Comme dans l'acétoneglycérine deux hydroxyles sont masqués, il ne peut se former des diéthers, mais il reste la possibilité de formation des di-acétoneglycérinemonophosphates. En effet Fischer (3) a pu isoler un corps de cette constitution et il a observé que son rendement devient plus grand si on remplace la quinoléine par la pyridine.

La méthode de Fischer est devenue classique. Elle est utilisée toujours qnand il s'agit de préparer les éthers phosphoriques des sucres. Il ne faut pas oublier qu'elle est d'une application limitée, car les substances qui sont tout à fait insolubles dans la pyridine ne se laissent pas éthérifier avec le $POCl^3$. En appliquant cette méthode on a souvent oublié que cette réaction est un peu complexe et ne conduit pas seulement aux monoéthers. Helfferich et ses élèves (2) en faisant la synthèse de l'éther phosphorique du méthylglucoside, obtiennent un sel de baryum qui, analysé, donne des chiffres tellement éloignés des chiffres calculés, qu'ils supposent que l'éther est un mélange (4).

Komatsu et Nodzu (5) en faisant la synthèse des divers éthers du

(1) La méthode de Neuberg, appliquée au théophyllineglucoside, a mené pourtant au sel monobasique. V. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. **47**, p. 3193.

(2) *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 3193; t. **53**, p. 1617.

(3) H. S., 1923, t. 128, p. 141.

(4) « Die analysen stimmen meist nur auf Gemische von Salzen ein- und zwei-basischer Sauren ». (Les résultats des analyses tendent à prouver qu'on a affaire à un mélange d'acides mono- et bi-basiques.

(5) *Mem. Coll. Sc. Kyoto*, série A, 1925, t. 7, p. 377.

glucose trouvent toujours des monoéthers. En faisant réagir une solution éthérée de $POCl^3$ sur une suspension de glucose dans la pyridine anhydre et en enlevant le chlore par le SO^4Ag^2, ils obtiennent avec un rendement médiocre un glycophosphate de baryum qu'ils déclarent être, sans examen plus approfondi, le gluco-6-phosphate. La structure des divers gluco-phosphates existants n'a pas été encore étudiée systématiquement. A ce propos, autant d'auteurs, autant de glucophosphates.

Pour les synthèses dans la série des éthers phosphoriques, j'ai utilisé aussi la méthode à la pyridine. Cette méthode est si rapide qu'on est toujours tenté de l'appliquer. Je l'ai modifiée afin d'obtenir de la manière la plus simple les meilleurs rendements. J'ai obtenu des résultats tellement médiocres en essayant de remplacer la pyridine par une autre base meilleur marché (la diméthylaniline, par exemple) que je suis revenu à la méthode à la pyridine, après avoir cherché un procédé simple ponr la récupération de ce solvant. Le glucose est mis en suspension dans la pyridine anhydre ; en refroidissant et en agitant, on ajoute goutte à goutte une solution pyridinique de $POCl^3$. Pour favoriser la réaetion des monophosphates on prend un excès de 10 0/0 de glucose. Au bout d'uue heure, il se forme une huile épaisse brunâtre qu'on dissout dans l'eau et qu'on concentre dans le vide à 40° en ajoutant la quantité nécessaire de $Ca(OH)^2$. Après essorage on neutralise par CO^2 et on concentre. On verse dans l'alcool, en séparant ainsi le glucophosphate de chaux du chlorure de caleium. Le $CaCl^2$ qui est entraîné par le glucophosphate amorphe peut être séparé en recommençant plusieurs fois la précipitation à l'alcool. Le rendement du produit brut est de 120-130 gr. pour 100 gr. de glucose. Les chiffres obtenus pour le dosage du P, du Ca et le titrage avec SO^4H^2 $n/10$ de la substance purifiée montrent bien qu'il s'agit non seulement de monoéthers isomères mais aussi d'autres substances que je suppose être des diéthers et des digluco-monophosphates. La méthode de titrage d'Astruc, qui est d'un emploi fréquent dans la série des glycérophosphates, mais qui n'a pas été jusqu'à présent appliquée aux glucophosphates, se base sur ce fait que les glycérophosphates dibasiques sont neutres à la phtaléine et alcalins à l'hélianthine. Cette méthode donne par titrage acidimétrique ou alcalinimétrique le pourcentage en monoéthers. Notre glucophosphate est constitué, d'après le résultat du titrage, par 52 0/0 de monoéthers ($CHO.PO^3Ca$),

et le reste probablement par un diéther $\begin{matrix} | \\ CHO \\ | \\ CHO \\ | \end{matrix} \!\!> POOCa$ 1, 2 et un

digluco-monophosphate : glucose-PO^2Ca 1/2-glucose. Il est aussi possible que d'autres éthers soient coutenus dans cette substance.

Notre glucophosphate est très soluble dans l'eau et possède un goût qui n'est pas désagréable. A titre de curiosité nous avons déterminé son pouvoir rotatoire, il est de $(\alpha)_D = +30°$ dans une solution aqueuse. J'attire l'attention sur ce fait que les sels de Ca des diéthers et di-alcool-monophosphates sont bien plus solubles

que ceux des monoéthers et que si la forme cristalline et l'homogénéité sont de bons critériums au point de vue chimique, il n'est pas moins vrai qu'au point de vue thérapeutique la solubilité dans l'eau et la résorption sont encore plus importants.

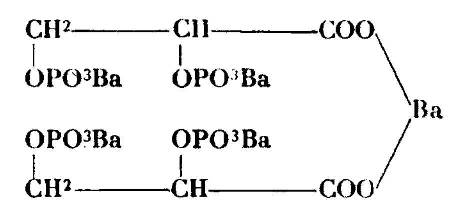
Etant donné que les diéthers, etc., sont facilement coupés par les alcalis, on pourrait s'attendre à ce que notre mélange de glucophosphates puisse être transformé en monoéthers. En effet, si on abandonne une solution aqueuse du produit avec la soude normale pendant 24 h. à la température ordinaire, on trouve, en titrant d'après la méthode d'Astruc un fort accroissement de la quantité des monoéthers sur les chiffres trouvés avant l'action de la soude. Pour isoler les monoéthers il est nécessaire de neutraliser la soude par l'acide acétique et de précipiter par le sous-acétate de plomb (un excès est à éviter). En décomposant par le H^2S et en neutralisant par la chaux, on obtient un glucophosphate qui correspond, d'après le titrage, à 89 0/0 de monoéthers. Les cendres se sont élevées de 36,28 0/0 à 42 0/0, le calcium de 9,73 0/0 à 13,79 0/0. Ce glucophosphate est plus difficilement soluble dans l'eau et, de ses solutions concentrées, se sépare à chaud un précipité floconneux qui se redissout à froid.

Glycérophosphate. — La même méthode de travail a été employée pour la synthèse du *glycérophosphate de chaux*. L'opération s'effectue rapidement et 50 gr. de glycérine donne un rendement de 105 gr. de glycérophosphate de chaux brut d'une blancheur de neige. Les colorations brunâtres qu'on rencontre quand il s'agit du glucophosphate et qui sont si difficiles à décolorer que parfois il faut recourir au chlore gazeux, ne se rencontrent pas ici. Un glycérophosphate de chaux ainsi préparé et puis purifié, donne seulement 31 0/0 de monoéthers. Le reste est probablement formé de diéthers, diglycéromonophosphates, etc., qui provoquent précisément la grande solubilité dans l'eau de notre produit. *Même à chaud il n'y a pas de séparation.* La coupure réussit très facilement si on chauffe au B.-M. avec la chaux. Quand on concentre le filtrat débarrassé de carbonates, on obtient un premier précipité qui, séché, décèle au titrage la quantité théorique des monoéthers. Le filtrat, traité par l'alcool, laisse déposer un précipité du glycérophosphate de chaux qui, analysé, donne 100 0/0 de monoéthers. Ces glycérophosphates de chaux se distinguent des produits commerciaux par leur plus grande solubilité dans l'eau. La méthode du sel double ($2C^3H^7O^6PBa.Ba(NO^3)^2$) indiquée par Karrer (1) pourrait donner le pourcentage des α- et β-monoglycérophosphates.

Il est possible que l'éthérification décrite plus haut produise en premier lieu exclusivement des diéthers et des diglycérophosphates qui seraient ensuite transformés partiellement par la chaux en monoéthers. Dans ce cas il faut s'attendre à trouver un pourcentage de monoéthers plus ou moins grand, soit qu'on distille (en présence de chaux) à une température plus ou moins haute, soit qu'on prolonge la distillation pendant un laps de temps plus ou moins long.

(1) KARRER et SALOMON, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p, 3.

La complexicité de la réaction du $POCl^3$ sur les polyalcools fournit l'explication du fait que je n'ai pas pu isoler le sel de baryum de l'acide diphosphoglycérique. En opérant de la même manière que ci-dessus, j'ai tâché d'isoler du sel pyridinique de l'acide diphosphoglycérique (au moyen de la baryte) un sel de baryum insoluble dans l'eau :



J'ai obtenu un sel de baryum, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique dilué, que j'ai purifié en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique dilué et en le précipitant par la baryte. Le sel analysé ne contenait plus de phosphate anorganique mais nous donna 5 0/0 de moins de baryum et 4,5 0/0 de plus de phosphore que la théorie. Nous sommes en train de chercher un moyen simple de coupure des diéthers, etc., et nous espérons arriver à l'acide diphosphoglycérique qui se trouve dans le sang, comme l'a montré Greenwald (1).

Il résulte du présent travail que l'éthérification des polyalcools par l'oxychlorure de phosphore est assez compliquée. Il faut en tenir toujours compte, surtout dans la synthèse des acides nucléiques et des éthers phosphoriques des sucres où elle trouve une application courante. Les mélanges d'éthers phosphoriques obtenus par cette méthode se distinguent par leur grande solubilité, ce qui pourrait être d'une grande utilité pour l'emploi thérapeutique du Ca et du P. Il serait intéressant d'essayer des diéthers et des dialcoolmonophosphates (par ex. glycérinediéther, diglycéro-monophosphate, etc.), sur l'organisme animal. Si ces substances, qui sont facilement solubles dans l'eau, sont aussi actives que les monoéthers, on ne s'expliquerait pas pourquoi, dans l'industrie, on détruit intentionnellement ces substances qui prennent naissance en grande quantité pendant l'éthérification de la glycérine avec l'acide phosphorique ou les monophosphates, sinon parce qu'avec les méthodes actuelles il est impossible d'obtenir des mélanges toujours identiques à eux-mêmes.

Mode opératoire.

Préparation du glucophosphate de chaux. — On met en suspension 100 gr. de glucose anhydre dans 180 cc. de pyridine anhydre. On refroidit dans un mélange réfrigérant et en agitant (2); on verse goutte à goutte une solution de 78 gr. $POCl^3$ dans 120 cc. de pyri-

(1) *Journ. biol. Chem.*, t. 63, p. 339-349.

(2) Plus l'agitation est parfaite, moins il y aura de chances que des éthers polyphosphoriques se forment.

dine. Au bout d'une heure il se forme un sirop épais de couleur brunâtre. On dissout dans 750 cc. d'eau et après avoir ajouté 105 gr. d'hydrate de chaux, on distille à 40-42°. On continue la distillation en ajoutant de l'eau jusqu'au moment où l'odeur de pyridine devient à peine perceptible. On garde le distillat pour récupérer la pyridine.

On ajoute de l'eau jusqu'à 1500 cc., on essore, on lave soigneusement, et on fait passer dans le filtrat un courant de CO^2. On concentre dans le vide, on filtre le carbonate qui s'est formé, et on concentre de nouveau jusqu'à 300-400 cc. Avec les noirs animal et végétal que nous avions à notre disposition, nons n'avons pas pu décolorer la solution brun foncé (la coloration est due à l'action de l'alcali sur le glucose). Nous avons été forcés de décolorer par le chlore gazeux, qui a rendu la solution acide; ce qui est dû probablement à l'une ou l'autre des deux réactions ci-dessous :

1°) $$C^6H^{12}O^6 + Cl^2 + H^2O = C^6H^{12}O^7 + 2HCl \quad (1)$$

2°) $$Cl^2 + H^2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

Le liquide décoloré est versé dans le quintuple d'alcool à 80-90 0/0, de préférence en versant goutte à goutte et en agitant avec un agitateur mécanique. On abandonne quelque temps, on essore, on lave à l'alcool à 90 0/0, puis à l'alcool absolu, et enfin à l'éther. On obtient une poudre blanche qui, séchée à l'air, pèse 130 gr. (2). Elle contient encore un peu de $CaCl^2$ qu'on chasse par des précipitations successives. La substance ainsi obtenue est de goût et de réaction acides. Elle peut être employée telle quelle pour des travaux chimiothérapeutiques. En neutralisant par la chaux à froid, en essorant et en faisant passer un courant de CO^2, puis en décomposant les bicarbonates, on obtient par précipitation à l'alcool une substance neutre à la phtaléine.

Pour l'analyse on doit éviter la décoloration avec le chlore gazeux et on précipite 5 fois par l'alcool. On peut aussi décolorer avec le noir auimal en solution acide (acide oxalique) et puis neutraliser à froid par la chaux. On obtient une poudre blanche qui ne contient ni chlore, ni phosphate organique, et qui est soluble dans l'eau à chaud et à froid. Je l'ai séchée dans l'étuve à 105°, après nous être assuré qu'il n'y a pas de décomposition. (Eviter une température supérieure à 120°.)

0,0966gr donnent 0,0335 $Mg^2P^2O^7$
0,0995 — 0,0329 SO^4Ca
0,0984 — 0,8357 cendres
0,2556 exigent 4cc,45 $n/10$ SO^4H^2 ou 4,45 NaOH $n/10$ pour faire vibrer l'hélianthine ou la phtaléine (calculé 8cc,57).

(1) Kiliani, *Ann. Chem.*, t. 205, p. 182; Hlasiwetz u. Habermann, *Ann. Chem.*, t. 155, p. 121.

(2) On pourrait peut-être améliorer le rendement, si on tenait compte de la combinaison double glucophosphate de chaux $Ca(OH)^2$.

Pouvoir rotatoire : $C = 1{,}30 \quad l = 2 \quad \alpha = +0{,}76'$ (eau) $[\alpha]_D^{20} = +29{,}23°$.

	Trouvé 0/0	Calculé 0/0			
		Monoéther $C^6H^{11}O^5.O.PO^3Ca^2$ (298,2)	Glucodiphosphate $C^6H^{10}O^{12}P^2Ca^2$ (416.3)	Diéther $C^6H^{10}O^8PCa\ 1/2$ (261,2)	Diglucomonophosphat $C^{12}O^{14}H^{22}PCa\ 1$ (441,3)
P	9.66	10.41	14.92	11.89	7.03
Ca	9.73	13.44	19.26	7.67	4.53
Cendres ($Ca^2P^2O^7$)	36.28	42.62			
Titrage (pourcentage des monoéthers)	51.93	100			
Rapport $\frac{Ca}{P}$	1.01	1.29	1.29	0.64	0.61

Le glucophosphate de chaud réduit la liqueur de Fehling à chaud. Sa solution aqueuse ne précipite pas avec l'acétate de plomb. Le sous-acétate de plomb produit un précipité volumineux soluble dans l'excès du réactif. Une solution aqueuse chauffée 9 h. à 125° dans un tube scellé laisse déposer des flocons abondants et donne les réactions du phosphate auorganique. Sa solution aqueuse donne avec de l'eau de chaux un précipité qui se dissout dans un excès d'eau.

Coupure des diéthers, etc. — Le chauffage à 75° avec de la chaux détruit le glucophosphate. L'ammoniaque à froid et l'acide oxalique à chaud n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Pour couper les diéthers, etc., on peut procéder de la manière suivante :

5 gr. de glucophosphate de chaux sont dissous dans 150 cc. d'eau. On agite 50 cc. de NaOH n et on abandonne 24 h. à la température ordinaire. On neutralise par l'acide nitrique, précipite par le sous-acétate de plomb (un excès est à éviter), on filtre, lave bien, met en suspension dans l'eau et ou décompose par l'H^2S. Après filtration on chasse l'H^2S par un courant d'air, on neutralise par la chaux, filtre, débarrasse le filtrat du $Ca(OH)^2$ par un courant de CO^2 ; on chauffe à l'ébullition, puis on refroidit dans la glace. On filtre de nouveau, concentre et on verse dans 5 vol. d'alcool et cela deux fois de suite. Le glucophosphate de chaux ainsi obtenu est plus difficilement soluble dans l'eau et se sépare à chaud des solutions concentrées sous forme d'un précipité floconneux qui se redissout à froid.

Pour l'analyse on sèche dans l'étuve à 105°. Le titrage montre que

le pourcentage des monoéthers s'est élevé après coupure de 51,93 0/0 à 88,73 0/0, de 36,28 0/0 à 42 0/0 pour les cendres, de 9,73 0/0 à 13,79 0/0 pour le calcium. On peut tenir compte que par précipitation avec le sous-acétate de plomb, le sel de plomb volumineux et amorphe retient un peu de sous-acétate qui se retrouve à la fin de l'opération comme acétate de Ca, ce qui fausse un peu le résultat des analyses.

Préparation du glycérophosphate de chaux. — On dissout 53 gr. de glycérine anhydre dans 170 cc. de pyridine et on ajoute goutte à goutte en agitant, une solution de 85 gr. de $POCl^3$ dans 150 cc. de pyridine. Au bout d'une heure il se forme une huile blanche qu'on dissout dans l'eau. On ajoute 110 gr. $Ca(OH)^2$ et on distille dans le vide à 40°. On opère ensuite comme ci-dessus. Rendement 105 gr. de produit brut séché à l'air et qui contient encore un peu de chlore.

Pour l'analyse on dissout 20 gr. dans 100 cc. d'eau, on filtre et on verse dans le sextuple d'alcool à 96 0/0. On répète cette dernière opération. On obtient une poudre blanc de neige, très soluble dans l'eau, à froid et à chaud. Elle précipite seulement des solutions concentrées. Pour l'analyse nous avons chauffé à 160° dans l'étuve. Nous nous sommes assuré qu'il n'y a eu ni altération, ni coloration.

0gr,1110 de substance donnent 0,0473 SO^4Ca, 0gr,1125 donnent 0,0690 $Mg^2P^2O^7$, 0gr,1252 exigent 1cc,85 SO^4H^2 $n/10$ pour faire virer l'hélianthine (calculé pour le monoéther 5cc,95).

Comme les cendres diminuaient après chaque calcination, nous renonçons à donner des chiffres :

	Trouvé 0/0	Calculé 0/0			
		Monoéther $C^3H^7O^6CaP$ (210,2)	Diéther $C^3H^6O^5PCa$ 1/2 (173,1)	Diglycéro-monophosphate $C^6H^{14}O^8PCa$ 1/2 (265,2)	Glycéro-diphosphate $C^3H^6O^9P^2Ca^2$ (328,2)
P...........	17.10	14 76	17.93	11.70	18.91
Ca..........	12.55	19.07	11.57	7.55	24.42
Titrage (pourcentage des monoéthers).	31,10	100			

Coupure des diéthers, etc. — On dissout 8 gr. de glycérophosphate de chaux dans 300 cc. d'eau ; on chauffe au B.-M. et on ajoute 15 gr. de $Ca(OH)^2$. On continue à chaulfer encore 20 minutes, puis on met dans la glace et on essore. On fait passer un courant de CO^2 dans le filtrat, on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes, on refroidit dans la glace. On filtre et on concentre sur le B.-M. Il ne tarde pas à se former un précipité qu'on essore et qu'on lave bien. Le filtrat est versé dans le sextuple d'alcool à 96 0/0 ; il

dépose du glycérophosphate de chaux. Les deux précipités sont séchés dans l'étuve à 160° et titrés avec SO^4H^2 $n/10$. Le titrage montre que ces produits sont formés de 100 0/0 de monoéthers.

Récupération de la pyridine. — Les distillats pyridiniques aqueux qu'on a recueillis pendant les diverses opérations, sont saturés par le chlorure de sodium. Il se forme deux couches. On garde la couche supérieure, qui est formée par de l'hydrate de pyridine. On ajoute la quantité théorique de KOH fondue et on distille. La pyridine ainsi obtenue possède le point d'ébullition normal.

En résumé, en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur le glucose et la glycérine, en présence de pyridine, on observe une réaction complexe caractérisée surtout par le fait que l'éthérification des fonctions acides de l'acide phosphorique est poussée à son degré presque maximum. Il se forme donc surtout des éthers polyphosphoriques. Quand il s'agit du glucose, la réaction est encore compliquée du fait du grand nombre de fonctions alcooliques. Déjà les monoéthers possibles sont au nombre de 5, sans compter les isomères optiques; pour les polyéthers, on atteindrait des chiffres considérables. D'autre part, la saponification partielle des polyéthers et leur régression aux monoéthers est difficile dans le cas du glucose à cause de la fragilité de ce dernier.

L'isolement des monoéthers du glucose est donc une entreprise particulièrement ardue et ne peut être envisagée qu'à partir de dérivés du glucose de constitution connue (acétone-glucose).

Quant à l'éthérification de la glycérine par l'oxychlorure en présence de pyridine elle est des plus faciles: elle fournit, il est vrai, presque exclusivement des polyéthers, mais ceux-ci sont aisément saponifiables par l'eau de chaux pour former des monoéthers. Si la récupération de la pyridine n'était pas aussi coûteuse, la méthode à l'oxychlorure, réalisable en quelques instants, serait préférable à l'éthérification par l'acide phosphorique, car elle donne, en outre de l'économie de temps, des rendements quantitatifs.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

Ce travail a pu être fait grâce à une subvention qui nous a été généreusement accordée par M. Albert Buisson et nous le remercions bien chaleureusement ici.

N° 119. — Synthèse d'une nouvelle classe de formals mixtes de la forme $RO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2X\\CH^2X'\end{matrix}$ par addition à l'épichlorhydrine; par L. BLANCHARD.

(22.6.1926.)

MM. Fourneau et Ribas y Marquès (1) proposent pour préparer la monochlorhydrine une modification importante du procédé Reboul. Au lieu de faire addition d'eau à l'épichlorhydrine en tube

(1) Fourneau et Ribas y Marquès, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 39, p. 699.

scellé à 120°, ils opèrent au bain-marie à 100°, en présence de SO^4H^2. L'addition est terminée en 35 minutes.

La propriété qu'a l'acide sulfurique d'accélérer l'addition d'eau aux corps de la famille des oxydes d'éthylène, est connue depuis longtemps. Bigot, en 1891 (1), écrivait à propos du dioxyde $CH^2-CH-CH^2-CH^2-CH-CH^2$ (les deux paires CH^2-CH reliées chacune par O) : « L'eau ne se combine pas à froid avec le dioxyde, même après plusieurs mois. A la température de 100°, l'hydratation se fait en 5 ou 6 heures..... Mais si l'eau que l'on emploie, est acidulée par SO^4H^2, et que l'on opère à 100°, la réaction se fait presque instantanément..... Cette réaction de l'eau, en présence d'une trace d'acide, *paraît être la caractéristique des oxydes, dans lesquels l'oxygène est relié à 2 atomes de carbones voisins*, CH^2-CH- (reliés par O). » Et plus loin il ajoute : « Tout acide, autre que l'acide iodique, permet de fixer l'eau sur l'épichlorhydrine, immédiatement à 100°, au bout de quelques jours à la température ordinaire. J'ai vérifié ce fait avec les acides iodique, chlorhydrique, sulfurique. C'est ordinairement avec ce dernier que j'ai opéré. Il suffit d'en prendre 1 goutte pour 10 gr. d'épichlorhydrine, et 10 gr. d'eau. »

Moi-même, depuis quelque temps, en me servant des remarques de Bigot, j'ai utilisé cette aptitude catalytique de SO^4H^2 pour préparer la chlorométhyline, éther non encore connu, $ClCH^2-CHOH-CH^2OCH^3$. On mélange 1 mol. d'épichlorhydrine, 92 gr., avec un fort excès d'alcool méthylique, 200 gr., au lieu de 32 gr.; on ajoute lentement au tout 2 à 3 gr. de SO^4H^2. Souvent l'échauffement, produit par l'addition de SO^4H^2, déclanche la réaction; le ballon doit donc être joint rapidement à un réfrigérant ascendant, et en même temps refroidi par un bain d'eau. Quand l'ébullition est calmée, on achève la réaction en chauffant 1 heure ou 2 au bain-marie bouillant. Après les traitements habituels du liquide et purification par distillation, on obtient un corps incolore, d'odeur méthylique, plus lourd que l'eau. Eb. 173° sous 752 mm. Le rendement est de 88 à 90 0/0.

J'ai étudié, en plus, l'addition à l'épichlorhydrine des éthers méthyliques halogénés, XCH^2OR. Elle se fait très facilement et avec des rendements presque quantitatifs, si on a soin d'effectuer la réaction en empêchant l'échauffement. Sans cette précaution, on obtient, avec le composé d'addition, un formal symétrique, dont il a été parlé dans une note précédente :

$$\begin{matrix} ClCH^2 \\ XCH^2 \end{matrix} > CH-O-CH^2-O-CH < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2X \end{matrix}$$

Pour éviter l'action un peu violente de SO^4H^2, je l'ai remplacé par le chlorure mercurique.

(1) Bigot, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. **22**, p. 448.

Dans une molécule d'épichlorhydrine, refroidie par un bain d'eau glacée, et additionnée d'une trace de $HgCl^2$, quelques décigrammes, on ajoute une molécule d'un éther méthylique halogéné, goutte à goutte et lentement, pour éviter tout échauffement. On abandonne 12 heures à la température du laboratoire. On distille dans le vide. On recueille presque sans fractionner un formal mixte, formé de la manière suivante :

$$ClCH^2\text{-}\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH\text{—}CH^2} + ROCH^2X = ClCH^2\text{-}\underset{|\atop O\text{-}CH^2\text{-}OR}{CH}\text{-}CH^2X$$

A ma connaissance, ces formals n'ont pas encore été préparés : ce sont des corps assez stables, si on ne les chauffe pas au-dessus de 150°. Au-dessus de 150°, ils se changent en formals symétriques.

J'ai fait réagir sur l'épichlorhydrine les éthers éthoxychlorométhylique, amyloxychlorométhylique, qui m'ont donné :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases}\qquad Eb. = 96\text{-}98° \quad 16\text{ mm.}$$

$$C^5H^{11}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases}\qquad Eb. = 133\text{-}135° \quad 19\text{ mm.}$$

Les éthers éthoxybromométhylique, amyloxybromométhylique, ont produit :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Br\end{cases}\qquad Eb. = 115\text{-}117° \quad 20\text{ mm.}$$

$$C^5H^{11}O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Br\end{cases}\qquad Eb. = 140\text{-}150° \quad 15\text{ mm.}$$

Les éthers iodés :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2I\end{cases}\qquad Eb. = 130° \quad 18\text{ mm.}$$

(Faculté libre des Sciences. Angers.)

N° 120. — Étude des huiles extraites de la tête d'un dauphin (Delphinus Delphis Lin.); par Henri MARCELET.

(16.6.1926.)

En disséquant la tête d'un dauphin, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte, on est d'abord surpris de la différence de résistance au couteau de la masse graisseuse qui se trouve en proéminence sur le maxillaire supérieur et en général de tout le lard qui entoure la

tête. La première graisse se laisse couper plus facilement que la seconde.

Désirant les analyser, je les ai soigneusement séparées pour en extraire l'huile au moyen de l'éther. J'ai désigné respectivement ces corps gras : *huile de nez, huile de tête.*

Enfin poursuivant la dissection, j'ai recueilli à la jonction des deux maxillaires, une centaine de grammes, au total, d'une graisse jaune pâle, semi-liquide à la température ordinaire, enrobée dans un tissu très fragile qu'il a suffi de presser pour le séparer de la partie liquide. J'ai cependant épuisé le tissu par l'éther et ai réuni le peu d'huile ainsi extraite, au liquide précédemment recueilli. J'ai désigné ce corps gras sous le nom de : *huile de maxillaire.*

J'avais donc ainsi recueilli trois graisses paraissant assez différentes, bien que les points de prélèvements soient à peine distants de quelques centimètres. Ainsi qu'on le verra plus loin, les constantes physico-chimiques de ces huiles ont pleinement confirmé les caractères macroscopiques observés lors de la dissection.

Avant de les exposer, je rapporterai les données numériques publiées sur cette question. Je n'ai trouvé que les résultats se rapportant au Delphinus Globiceps Lam., et au Delphinus Phocoena Lin. ; le premier est le dauphin, le second le marsouin. Les pêcheurs confondent généralement les deux animaux et les appellent indifféremment sous le même nom. Je rapporte les analyses faites pour l'un et pour l'autre, bien que le dauphin soit seul en cause dans ce travail.

Huile de tête de Dauphin (Delphinus Globiceps Lam.).

		Observateurs
Densité à 15°	0.9407	E. André (1)
—	0.924-0.926	Villavecchia (2)
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4615	E. André
Pouvoir rotatoire D	0°.30′	—
Indice de saponification	276	—
— —	290	Moore (3)
— —	277-290	Villavecchia
— d'iode (Hanus)	71-72	E. André
— — —	32.8	Moore
— — —	24-33	Villavecchia
Insaponifiable 0/0	0.70	E. André
Acide phocénique 0/0 (produit brut)	25-26	—
Indice de Reichert	65-92	Moore
— des acides fixes	66	Villavecchia
— des acides volatils	112-132	—

(1) E. André, Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique, *Bull. Soc. chim.*, juillet 1924 (4), t. 35, n° 7, p. 857.

(2) Villavecchia, *Traité de Chimie analytique appliquée*, trad. par Nicolardot, t. 1, tableau XLVIII.

(3) Moore, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1890, p. 331.

Huile de tête de Marsouin (Delphinus Phocoena Lin.)
Huile écumée et filtrée.

Densité à 15°	0.926	Villavecchia
Indice de saponification	253 7-272.3	Moore
— —	269.3	Bull
— —	253-272	Villavecchia
— d'iode	30.9-49.6	Moore
— —	21.5	Bull (1)
— —	21 5	Villavecchia
— de Reichert	47.77-56.0	Moore
Insaponifiable 0/0	16-17	Villavecchia

Huile non écumée, ni filtrée.

Indice de saponification	143.9	Moore
— d'iode	76.8	—
— de Reichert	2.08	—

Au cours de ce travail on s'apercevra alors de l'inconvénient de ne pas préciser les points de prélèvement du corps gras.

Les huiles analysées par Moore (2) et Bull (3), sont désignées seulement sous le nom d'huile de tête; Villavecchia précise « huile de tête et de mâchoire » comme si ces huiles étaient identiques. Seul, E. André (4) indique que l'échantillon qui lui a été remis par M. le professeur Joubin, a dû être extrait du tissu adipeux qui se trouve placé entre la bouche et l'orifice respiratoire « de la tête d'un dauphin capturé dans la Méditerranée ». Nous verrons que cette supposition est exacte car ses résultats coucordeut avec ceux qui m'ont été fournis par l'échantillon que j'ai dénommé nez.

Les détails sur ces huiles sont rares : Lewkowitsch (5) signale que l'huile de tête ou « huile de melon » a une couleur jaune paille et une odeur qui n'est pas désagréable, qu'elle contient une proportion d'acides gras volatils plus grande que celle de corps. Et à propos de l'huile de tête de marsouin qui se rapproche en plusieurs points de celle de dauphin, il ajoute « elle est aisément soluble dans l'alcool à 70°, il est donc possible de la séparer d'un mélange d'huile de corps et de tête. Dans un échantillon d'huile de tête, Bull a trouvé 16,4 0/0 d'insaponifiable et 21,13 0/0 d'acides gras ayant l'indice d'iode 31,3 et l'indice de saponification 367,8, ce qui indique une grande proportion d'acide isovalérique ».

On voit donc par ces quelques analyses ou renseignements combien sont rares les indications précises sur ces huiles ; aussi j'ai été

(1) Bull, *Chem. Zeit.*, 1899, p. 1044.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*
(4) *Loc. cit.*
(5) Lewkowitsch, Huiles et graisses et cires. Trad. franç. par Bontoux, t. III, p. 998.

très heureux de recevoir, grâce à l'obligeance de M. de Bourayne, administrateur de la Marine, à Nice, une tête de dauphin (Delphinus Delphis Lin.) capturé en mars, cette année, à Nice, dans la baie des Anges, par l'équipage du « Vanneau », garde-pêche attaché au port.

J'ai pu ainsi préparer une petite quantité de chacune de ces huiles et devant les résultats qu'elles m'ont fournis je vais poursuivre leur étude dès que j'en aurai préparé une plus grande quantité.

Les constantes physico-chimiques ont été, en général, determiminées selon les techniques décrites dans les Résultats des Campagnes Scientifiques du prince Albert de Monaco (1) et dans Les Huiles d'Animaux Marins (2), je n'y reviendrai donc pas, j'indiquerai au cours de l'examen des résultats, réunis dans les tableaux ci-dessous, les variantes de technique ou les méthodes nouvelles que j'ai employées et comparerai, lorsque j'en aurai l'occasion, mes résultats avec ceux qui ont déjà été publiés.

Propriétés physiques.

	Maxillaire	Nez	Tête
Couleur	Jaune très pâle	Jaune	Jaune
Aspect	Limpide	Limpide	Léger dépôt de stéarine
Densité à 15°	0.9206	0.9308	0.9330
Indice de réfraction à 17°	1.4548	1.4640	1.4790
Déviation à l'oléoréfractomètre à 22°	— 77	— 60	+ 18.5
Déviation polarimétriques 200 mm.	+ 0.10	+ 0.07	+ 0.33
Point de congélation (commencement de trouble)	— 5°	— 12°	— 8°
Solubilité dans l'alcool absolu à froid 0/0	S. T. P.	28.12	3.65
Température critique de dissolution dans l'alcool absolu	S. T. P.	24°,5	59°,5
Température critique de dissolution indice de Crismer, alcool à 90°	88°,5	106°,5	135°,0

(1) H. Marcelet, Étude des huiles d'animaux marins provenant des Campagnes scientifiques de S. A. S. le prince Albert Ier, de Monaco (1897-1913) avec 4 planches. Résultats des Campagnes scientifiques, etc. Fasc. LXVIII, Monaco, 1924.

(2) H. Marcelet, Les huiles d'animaux marins. Librairie polytechnique, Ch. Béranger, Paris.

Propriétés chimiques.

	Maxillaire	Nez	Tête
Acidité exprimée en ac. oléique 0/0	0.05	0.08	0.07
Indice de saponification	267	259	212
— d'iode (Vijs)	17	56	133
— de Hehner	66.4	70.8	86.1
— d'acétyle	0	0	0
Acides solubles totaux exprimés en ac. butyrique 0/0	22.61	16.75	6.81
Acides solubles totaux exprimés en ac. phocénique 0/0	26.21	19.42	7.89
Acides solubles entraînables par la vapeur d'eau exprimés en cc. de NaOH $n/10$ pour 5 gr. d'huile	132.1	101.2	35.6
Acides solubles entraînables par la vapeur d'eau exprimés en indice de Reichert	145.3	111.3	39.1
Acides solubles entraînables par la vapeur d'eau exprimés en ac. phocénique 0/0	29.94	22.64	7.26
Acides insolubles entraînables par la vapeur d'eau exprimés en cc. de NaOH $n/10$ pour 5 gr. d'huile	1.6	5.6	3.1
Acides insolubles entraînables par la vapeur d'eau exprimés en indice de Reichert	1.7	6.1	3.4
Insaponifiable 0/0	16.30	6.07	1.77
Point de fusion de l'insaponifiable	25°,5	22°,5	inf. à 15°
Indice d'iode (Vijs) de l'insaponifiable	14	47	62
— de Hehner moins insaponifiable	50.1	64.8	84.4
Acides gras concrets 0/0	30.82	19.28	10.08
— — fluides 0/0	18.70	43.17	74.04
Somme ac. concrets + ac. fluides	49.52	62.45	84.12
Point de fusion des ac. concrets	37°	33°,5	*a.* 51°,2 *b.* 47°,2
Indice d'iode (Vijs) ac. concrets	6	20	*a.* 2
— — ac. fluides	163	155	71
Indice de réfraction des ac. fluides à 18°	1.4511	1.4569	1.4722
Point de congélation (trouble) ac. fluides	15°	15°	inf. à 0°
Point de congélation (pâteux) ac. fluides	+ 4°	+ 4°	—

Examen des résultats.

La première constatation faite à l'examen de ces tableaux, c'est la différence énorme de constitution de ces trois huiles. Je vais passer en revue toutes les déterminations effectuées et les comparerai, autant qu'il me sera possible de le faire, avec les résultats déjà publiés.

Couleur. — L'huile de maxillaire est à peine teintée en jaune tandis que les deux autres huiles sont nettement jaunes. L'huile dénommée par Lewkowitsch « huile de melon » semblerait se rapprocher par ce caractère de l'huile de maxillaire.

Aspect. — A la température du laboratoire il s'est formé dans l'huile de tête, au bout de deux mois, un très léger dépôt de stéarine, les deux autres échantillons n'ont pas donné de dépôt.

Densité à 15°. — La densité des trois huiles varie dans d'assez grandes proportions, on s'en rend d'ailleurs grossièrement compte en agitant les flacons : l'huile de maxillaire est nettement plus mobile que les deux autres.

Les résultats publiés par E. André et par Villavecchia sont assez différents, le premier observateur indique un chiffre bien supérieur à celui trouvé pour l'huile de tête, taudis que le second donnerait des chiffres se rapprochant de celui de l'huile de maxillaire.

Indice de réfraction à 17°. — Les trois indices accusent des différences encore plus nettement marquées que par la densité. L'indice déterminé par E. André correspond à celui trouvé pour l'huile de nez.

Déviation à l'oléoréfractomètre à 22°. — Les différences entre les trois huiles sont encore plus accentuées par cette détermination. En effet la déviation passe de — 77 avec l'huile de maxillaire à — 60 avec l'huile de nez et saute à + 18,5 avec l'huile de tête.

J'ai déjà signalé dans les huiles de Globicephalus Melas Traill., provenant des croisières du Prince Albert de Monaco, des déviations négatives encore plus grandes que celles observées avec les deux premières huiles ; j'avais constaté que les échantillons provenant des cétacés possédaient un pouvoir rotatoire dextrogyre lorsque leur déviation à l'oléoréfractomètre était négative et qu'inversement les huiles de poissons à déviation positive étaient douées d'un pouvoir rotatoire lévogyre.

Or l'échantillon d'huile de tête, bien qu'ayant une déviation positive + 18,5 accuse un pouvoir rotatoire dextrogyre + 0,33.

Ces différences proviennent fort probablement de la nature des glycérides dont le mélange constitue généralement la majeure partie du corps gras.

Le pouvoir rotatoire indiqué par E. André correspond à peu près à celui indiqué pour l'huile de tête.

Point de congélation. — Lorsque l'on abaisse la température d'une huile, il arrive un moment où un léger trouble commence à se manifester ; c'est le moment où j'ai noté la température. L'huile de nez s'est troublée à une température (— 12°) nettement inférieure à celle observée pour les deux autres huiles, maxillaire — 5°, tête — 8°.

Solubilité dans l'alcool absolu froid. — L'huile du maxillaire es soluble en toute proportion dans l'alcool absolu froid, tandis que pour les autres huiles, on constate que 100 grammes d'alcool ne dissolvent que 28gr,12 d'huile de nez et seulement 3gr,65 d'huile de tête.

Température critique de dissolution dans l'alcool absolu. — Les mêmes différences précédemment observées se retrouvent avec cette détermination ; la température où le trouble caractéristique se produit a été 24°,5 pour l'huile de nez et 59°,5 pour l'huile de tête.

Indice de Crismer ou température critique de dissolution dans l'alcool à 90°. — L'opération a été effectuée, pour les trois huiles, par le procédé du tube fermé plongeant dans un bain de glycérine. Les résultats sont naturellement différents de ceux obtenus avec l'alcool absolu ; l'huile de maxillaire s'est troublée à 88°,5, celle du nez à 106°,5 et celle de la tête à 135°. Ces huiles sont donc peu solubles dans l'alcool à 90° ; il est donc assez curieux de lire dans Lewkowitsch : « L'huile de tête de marsouin ressemble aussi à l'huile correspondante du dauphin, en ce qui concerne sa composition ; elle est aisément soluble dans l'alcool à 70° ; il est donc possible de la séparer d'un mélange de corps et de tête ».

Doutant fort que ces huiles peu solubles dans l'alcool à 90°, le soient dans l'alcool à 70°, ainsi que l'indique Lewkowitsch, j'ai néanmoins fait un essai avec cet alcool ; aucune des huiles, même celle du maxillaire qui est cependant la plus soluble, ne s'est dissoute à la dilution de 2 gouttes d'huile pour 15 centimètres cubes d'alcool. Le procédé de séparation indiqué par Lewkowitsch ne peut donc être employé.

Propriétés chimiques.

Acidité. — Ces huiles examinées dès leur préparation sont à peu près neutres.

Indice de saponification. — L'huile de maxillaire possède un indice nettement supérieur à celui des deux autres huiles ; je n'ai cependant pas obtenu des chiffres aussi élevés que ceux déjà publiés.

Indice d'iode (Vijs). — Cet indice très faible avec l'huile de maxillaire, croît avec l'huile de nez. L'indice de l'huile de tête se rapproche de celui de corps (99,5 Moore, 126,9 Bull.).

L'huile de Globicephalus Melas Traill, dont l'analyse a été publiée en 1913 (1), m'avait fourni des résultats encore plus bas que ceux rapportés aujourd'hui.

E. André ayant déterminé cet indice selon la méthode de Hanus, trouve un indice beaucoup plus élevé. Quant aux autres auteurs, la technique suivie n'a pas été indiquée.

Indice de Hehner. — Le poids total des acides gras insolubles dans l'eau et des matières insaponifiables augmente dans des proportions notables dans les huiles de nez et de tête. Or on verra

(1) H. Marcelet, *Bull. de l'Inst. Océanog.*, 1re note préliminaire, n° 271, 6 août 1913.

plus loin que les matières insaponifiables sont en quantité importantes dans l'huile de maxillaire, moindres dans l'huile de nez et minimes dans l'huile de tête. Il y a donc lieu de diminuer l'indice de Hehner du poids des matières insaponifiables trouvé.

L'indice réel est alors :

Huile de maxillaire	50.1
— nez	64.8
— tête	84.4

Indice d'acétyle. — Cet indice a été déterminé selon la technique indiquée par M. André (1), les résultats ont été négatifs ; ces trois sortes d'huiles ne contiennent donc pas d'acides-alcools, tout nous le faisait prévoir, il était cependant bon de s'en assurer.

Acides solubles totaux. — Ces acides sont généralement exprimés en acide butyrique et rapportés à 100 grammes d'huile ; je me suis conformé à l'habitude et les ai ensuite exprimés en acide phocénique afin de comparer les résultats obtenus avec les teneurs des acides entraînables par la vapeur d'eau.

Ces acides solubles totaux déterminés selon la technique indiquée par Villiers, Collin et Fayolle (2) n'ont pas été totalement entraînés malgré cinq lavages et six filtrations.

Acides entraînables par la vapeur d'eau. a) *Acides solubles.* — Ces acides sont généralement désignés sous le nom d'acides volatils bien qu'ils aient un point d'ébullition supérieur à 100°, mais ils sont facilement entraînables par la vapeur d'eau et c'est ce qui a incité à donner cette fausse dénomination. Il est donc à souhaiter que cette façon impropre de les appeler soit définitivement abandonnée, ainsi que l'a demandé M. E. André (3), au 3e Congrès de Chimie Industrielle, tenu à Paris en 1923.

Dans les huiles étudiées, le principal acide ainsi entraîné à la distillation par la vapeur d'eau est l'acide phocénique.

J'ai donc exprimé ces acides :

1° Selon l'habitude par le nombre de centimètres cubes de solution décinormale de soude susceptible de saturer les acides de 5 grammes de corps gras.

2° Ensuite en indice de Reichert ;

3° Puis en acide phocénique, en rapportant les résultats à 100 grammes d'huile.

En comparant ces résultats à ceux fournis par les acides solubles, on constate que les teneurs en acide phocénique sont beaucoup plus élevées dans le dosage par entraînement par la vapeur d'eau que par simple lavage des acides gras totaux ; seule l'huile de tête a fourni un chiffre un peu plus faible.

Je dois encore signaler que les huiles de Globicephalus Melas

(1) *Loc. cit.*

(2) Villiers, Collin et Fayolle, Aliments lactés et aliments gras, p. 28.

(3) E. André, Sur la nécessité d'établir une définition plus rigoureuse et plus précise des indices chimiques des corps gras. 3e Congrès de Chimie Industrielle, Paris, octobre 1923, Chimie et Industrie, n° spécial, p. 502.

Traill, et de Pseudorca Crassidens Owen, provenant des croisières du prince de Monaco, m'ont fourni des chiffres encore plus élevés que ceux donnés par l'huile de maxillaire du dauphin.

	Globicephalus Melas	Pseudorca Crassidens
Indice de Reichert..........	172.68	174.28
Acide phocénique 0/0.......	32.01	32.32

Les résultats publiés pour l'huile de dauphin (Delphinus Globiceps Lam.) correspondent à peu près à ceux que j'ai obtenus. Quant à ceux fournis par l'huile de marsouin (Delphinus Phocoena Lin.) on doit les considérer comme ceux fournis par un mélange d'huile provenant de différentes parties de la tête.

b) *Acides insolubles.* — Contrairement aux acides solubles l'huile de maxillaire contient peu d'acides insolubles, l'huile de nez en a fourni une quantité très élevée et l'huile de tête n'en renferme qu'une quantité intermédiaire entre les deux premières.

Insaponifiable. — Cette détermination a d'abord été effectuée en suivant la méthode de M. Halphen (1), mais n'ayant pas obtenu des résultats satisfaisants, j'ai employé la méthode ordinaire consistant à épuiser par de l'éther le savon parfaitement desséché. Les résultats ont été rapportés à 100 grammes d'huile.

L'huile de maxillaire contient une quantité très élevée de matières insaponifiables, 16 0/0, l'huile de nez en renferme encore 6 0/0 et l'huile de tête n'en a donné que 1,7 0/0.

Le produit retiré des deux premières huiles est blanc, solide à la température ordinaire, tandis que celui provenant de l'huile de tête est jaune clair et liquide à la température du laboratoire.

Le point de fusion des deux premiers produits a été déterminé par le procédé du tube capillaire ouvert :

Point de fusion	maxillaire............	25°,5
— —	nez....................	22°,5
— —	tête....................	infér. à 15°

L'indice d'iode (Vijs) a ensuite été pris :

Indice d'iode	maxillaire......................	11
— —	nez..............................	47
— —	tête.............................	62

La petite quantité des produits que je possédais ne m'a pas permis de poursuivre plus avant leur étude.

Séparation des acides concrets des acides fluides.

J'ai suivi pour effectuer cette séparation la méthode aux sels de plomb de Renard, modifiée par Tortelli et Ruggieri.

Cette méthode est basée sur la différence de solubilité des sels de plomb des acides concrets (sels insolubles) et des acides fluides (sels solubles). Les premiers sont généralement considérés comme constitués par des acides saturés, les seconds par des acides non saturés.

(1) Halphen, *Revue de Physique et de Chimie*, 1899, p. 295.

Voici les résultats obtenus :

	Maxillaire	Nez	Tête
Acides concrets 0/0 d'huile	30.82	19.28	10.08
— fluides —	18.70	43.17	74.04
	49.52	62.45	84.12

Si l'on compare ces résultats à ceux fournis par l'indice de Hehner corrigé (indice diminué de l'insaponifiable) on est frappé de leur concordance :

Indice de Hehner corrigé	50.1	64.8	84.4

J'ai tenté de faire cristalliser les acides concrets soit dans l'alcool absolu, soit dans les alcools à 95, 90 ou 70°. Je n'ai obtenu, à la température du laboratoire pour les acides du maxillaire et surtout pour ceux du nez que des masses pâteuses sans obtenir de cristaux bien formés. Tandis que les acides de la tête ont donné de très beaux cristaux nacrés et il m'a été permis d'en séparer deux variétés d'un point de fusion différent :

	Maxillaire	Nez	Tête
Point de fusion des acides concrets.....	37°	33°,5	*a*. 51°,2 *b*. 47°,2
Indice d'iode (Vijs) de ces acides	6	20	*a*. 2

Les acides du maxillaire et de la tête (cristaux *a*) sont bien des acides saturés presque purs, quant à ceux du nez, il faut les considérer comme constitués par un mélange d'acides saturés et non saturés que je n'ai pas pu séparer.

Il ne faut pas oublier que ce mode de séparation des acides offre des inconvénients : les acides fluides renferment toujours des acides concrets et l'inverse se produit aussi, nous en avons la preuve avec les acides du nez qui offrent un indice d'iode de 20. Ensuite le plomb notamment active le pouvoir de fixation de l'oxygène des acides gras non saturés et malgré les précautions prises, les modifie certainement. Malgré ces inconvénients j'ai examiné les acides fluides que j'avais isolés :

	Maxillaire	Nez	Tête
Indice de réfraction à 18°.........	1.4511	1.4569	1.4722
Point de congélation (trouble) ...	+ 15°	+ 15°	infér. à 0°
— — (pâte).......	+ 4°	+ 4°	—
Indice d'iode (Vijs)	163	155	71

Ces acides présentent tous une odeur pénétrante d'acide phocénique.

Le manque de matière première m'a contraint à ne pas poursuivre plus avant ces recherches. Les résultats que j'ai obtenus montrent cependant tout l'intérêt que présenterait l'étude détaillée de ces corps gras si différents, bien que recueillis si près les uns des autres. Les acides gras et l'insaponifiable notamment, se révèlent, par les quelques essais que j'ai faits, comme fort intéressants, je me propose bien de les étudier plus en détail dès que les circonstances me le permettront.

Cette étude, en outre, montre d'une façon frappante la nécessité absolue de préciser exactement les points de prélèvement des

échantillons. Se contenter de dénommer une huile comme « huile de tête » ne signifie rien si l'on n'indique pas la région de la tête d'où elle a été extraite. La précision étant la base de toute recherche pourquoi se contenter de l'à peu près lorsque l'on se donne la peine de faire des essais longs et toujours délicats dans lesquels on tend à la précision ! On se rend compte par ces analyses des divergences que l'inobservance de ces détails peut entraîner. L'excès de précision daus ces sortes d'études ne saurait donc paraître inutile.

N° 121. — Contribution à l'étude de la cholestérine; par M. E. MONTIGNIE.

(3.7.1926.)

I. — *Sur le groupement indène de la cholestérine.*

Willstatter et Sonnenfeld (*D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 2253) et Blumann et Zeitschel (*Ibid.*, 1914, t. **47**, p. 2624) admettent pour la cholestérine l'existence d'une chaîne cyclique pentacarbonée non saturée d'après les réactions suivantes :

Le cholestène traité par l'acide azotique fumant donne le nitrocholestène qui, par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, fournit l'hétérocholestanone. D'autre part, le cholestène traité par l'anhydride chromique donne l'oxocholestèue, ce dernier, par réduction passe à l'état d'oxocholestane, ne différant de l'hétérocholestanone que par la position du CO :

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | CH^2
CH^2 CH CH
CH^2 CH
Cholestène

(NO^3H) →

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | CH^2
CH^2 CH $C-NO^2$
CH^2 CH
Nitrocholestène

$+H^2$ →

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | CH^2
CH^2 CH CO
CH^2 CH^2
Hétérocholestanone

(CrO^3) ↘

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | CO
CH^2 CH CH
CH^2 CH
Oxocholestène

$+H^2$ →

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | CO
CH^2 CH CH^2
CH^2 CH^2
Oxocholestane

Hétérocholestanone et oxocholestane donnant par l'action de l'acide azotique fumant le même acide bibasique $C^{27}H^{46}O^4$:

$C^{20}H^{35}$
CH^2 | $COOH$
CH^2 CH $COOH$
CH^2 CH^2

La méthode de Blanc (*C. R.*, 1907, t. **44**, p. 1356) appliquée à cet acide fournit un anhydride redonnant facilement l'acide bibasique primitif. Les 2 carboxyles sont donc en position 1.4 ou 1.5. Comme il ne peut s'agir d'une chaîne tétracarbonée, étant donné le nombre de groupements déjà reconnus, il ne peut être question que d'une chaîne pentacarbonée. Ces auteurs admettent comme formule de la cholestérine :

$C^{18}H^{35}$

C

CH^2 C—CH^2

CH^2 CH CH

CHOH CH ,

comportant le noyau indène.

Mais la méthode de Blanc ne s'appliquant rigoureusement qu'aux acides aliphatiques, il resterait à prouver qu'on peut encore l'appliquer dans le cas des acides polycycliques et en particulier pour l'acide bibasique de Diels et Abderhalden $C^{27}H^{46}O^6$, préparé par ces auteurs par action de l'hypobromite de potasse sur la cholestérine. Partant de l'acide précédent, Windaus (*D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 611) obtient par le permanganate de potasse l'acide dicétotricarbonique $C^{27}H^{42}O^8$, qui, traité par CrO^3 donne l'acide tricarbonique $C^{25}H^{42}O^6$:

$C^{18}H^{35}$ — C — CH^2 C—CH^2 — CH^2 CH CH — CHOH CH

Cholestérine

(BrOK) →

$C^{18}H^{35}$ — C — CH^2 C—CH^2 — COOH CH CH — COOH CH

Acide de Diels

(MnO^4K) →

$C^{18}H^{35}$ — C — CH^2 C—CH^2 — COOH CO CO — COOH COOH

Acide dicétotricarbonique $C^{27}H^{42}O^8$

(CrO^3) →

$C^{18}H^{35}$ — C — CH^2 C—CH^2 — COOH COOH COOH

Acide tricarbonique $C^{25}H^{42}O^6$

Soumis à la méthode de Blanc ce dernier donne l'acide $C^{24}H^{30}O^3$, indiquant la position 1.6 ou 1.7 des carboxyles (Windaus, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1318). Traité par l'acide chromique, il se transforme en acide tricarbonique $C^{24}H^{40}O^6$ qui, par la méthode de

Blanc donne encore un acide cétomonocarbonique, résultat inattendu dans l'hypothèse d'un noyau indénique, car il ne reste plus alors de carboxyle en position 1.6 ou 1.7 :

```
     C18H35
       \ /
        C
        : \
        :   \
        :     C ———————— CH2
        :     |         /
        :   COOH       /
         \            /
          \          /
              CO
```

ce qui conduirait à admettre pour la cholestérine, l'existence d'un noyau naphtalénique au lieu d'un noyau indénique, de sorte que la question reste en suspens.

De mon côté, j'ai essayé quelques réactions du groupement indène qui ont été, disons-le tout de suite, toutes négatives, à savoir l'action :

1° Du chlorure de benzyle en présence de potasse caustique sur la cholestérine.

2° Du nitrite d'amyle en présence d'éthylate de soude.

3° De la quinone.

4° D'une aldéhyde en présence d'éthylate de soude.

5° De l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de soude.

6° De l'aniline sur le chlorhydrate de cholestérine.

Réactions qui, dans le cas du noyau indène ou cyclopentène conduisent à des produits de condensation tout à fait caractéristiques.

On peut donc admettre, selon l'avis de Windaus et des réactions négatives précédentes, que la cholestérine contiendrait plutôt un noyau naphtalénique.

II. — *Action des vapeurs nitreuses sur la cholestérine.*

L'action des vapeurs nitreuses sur la cholestérine a fourni un composé bien défini. On introduit dans un petit ballon une solution de 5 gr. de cholestérine dans 60 gr. d'éther, on refroidit et on fait passer des vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique sur l'anhydride arsénieux, Le liquide prend d'abord une coloration jaune qui passe ensuite au vert. Quand la réaction est terminée, c'est-à-dire quand il n'y a plus absorption de vapeurs nitreuses, le liquide a une coloration identique à celle d'une solution d'un sel de nickel à 20 0/0. On laisse évaporer l'éther à l'air libre, on traite la masse obtenue par une solution étendue de bicarbonate de soude pour enlever les acides, on dessèche sous l'acide sulfurique concentré, on a ainsi un composé vert clair. Rendement 80 0/0.

Abandonné à lui-même, même dans l'obscurité. ce composé devient jaune pâle. Il y a dégagement de N^2O^3 bleuissant le papier

amidonné ioduré. En solution éthérée et soumis à l'action de la lumière solaire, le composé vert devient jaune pâle au bout de quelques minutes.

Le composé est soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme. Il se dissout dans la pyridine en donnant une coloration rouge sang. Il fond à 75° en se décomposant légèrement.

Dosage de l'azote, Dumas. — 1. Matière, 0,1015; T. 15°; H, 765mm,5 v^{cc}_{Az} = 6cc,6; N 0/0, 7,69. — 2. Matière, 0,092, T. 14°, H, 757,5; v = 6cc,2, N 0/0, 7,90; moyenne, 7,79. — Calculé pour $C^{27}H^{45}ON^{3}O^{7}$: 589 gr.; N 0/0, 7,79.

Cryoscopie dans le benzène. — Matière, 0,170, benzène, 14gr,732, abaissement, 0°,125. — Poids moléculaire trouvé : 461,03.

Le composé formé par l'action des vapeurs nitreuses sur la cholestérine est donc un pseudonitrosite de formule $C^{27}H^{45}ON^{3}O^{7}$.

1. Par oxydation au moyen de l'acide azotique concentré on obtient à froid un dérivé nitré jaune pâle :

$$C^{27}H^{45}ON^{3}O^{7} + O = 2H^{2}O + NO^{2} + C^{27}H^{41}O(NO^{2})^{2}$$

Dosage d'azote. — Matière, 0,300; T. 18°; H, 770 mm.; v^{cc}_{Az} = 15cc,6, N 0/0, 6,11. — Calculé pour $C^{27}H^{41}O(NO^{2})^{2}$: N 0/0, 5,97.

2. Par ébullition du pseudonitrosite avec la potasse alcoolique au dixième on obtient une solution rouge brun qui, additionnée d'acide chlorhydrique donne un précipité. C'est un composé incristallisable. non saturé puisqu'il fixe le brome en solution chloroformique.

3. Par chauffage de 5 minutes avec l'aniline, le pseudonitrosite de cholestérine donne un azoïque rouge brun foncé cristallisant dans l'alcool à 95°. F. peu nette 76 à 80°.

$$2\,C^{6}H^{5}NH^{2} + C^{27}H^{45}O^{3}\left\langle\begin{matrix}NO\text{-}NO^{2}\\ NO^{2}\end{matrix}\right. = C^{27}H^{45}O^{3}\left\langle\begin{matrix}N=N\text{-}C^{6}H^{5}NO^{2}\\ N=N\text{-}C^{6}H^{5}\end{matrix}\right.$$

N 0/0 = 10.14

Dosage d'azote. — Matière, 0gr,200, T = 20°; H, 765 mm; v^{cc}_{Az} = 18 cc.; N 0/0, 10.41.

4. Action de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique concentré dissout le pseudonitrosite en donnant une liqueur brune à fluorescence verte. Au bout d'une demi-heure de repos, on précipite par l'eau, on obtient un corps marron fusible à 150° en se décomposant.

Matière, 0gr,200; T = 17°,5; H, 751 mm.; v^{cc}_{Az} = 9cc,40, N 0/0, 5,04.

Il y a départ d'acide azoteux et fixation de 3 molécules d'eau :

$$C^{27}H^{45}ON^{3}O^{7} + 3H^{2}O = NO^{2}H + C^{27}H^{50}N^{2}O^{9} \qquad N\ 0/0 = 5.11$$

5. Si on maintient à l'ébullition pendant 3 heures un mélange de 2 gr. de pseudonitrosite, 3 gr. chlorhydrate d'ammoniaque, 5 gr. de poudre de zinc et 125 gr. d'eau, on obtient un composé brun qui, repris par l'éther de pétrole laisse des petits cristaux fusibles à 72°. Ce corps possède la fonction amine. On a la réaction suivante :

$$C^{27}H^{45}O^{3}\left\langle\begin{matrix}NO\text{-}NO^{2}\\ NO^{2}\end{matrix}\right. + 9H = C^{27}H^{45}O^{3}\left\langle\begin{matrix}NH\text{-}NH^{2}\\ NO^{2}\end{matrix}\right. + 3H^{2}O$$

Matière, 0,1395; T = 17°,5; H, 658 mm.; v^{cc}_{Az} = 10cc,2, N 0/0, 8,58. — Calculé pour $C^{27}H^{45}O^{3}<\begin{matrix}NH\text{-}NH^{2}\\ NO^{2}\end{matrix}$: N 0/0, 8,48.

6. La réduction du pseudonitrosite par une solution alcoolique de chlorure stanneux saturée d'acide chlorhydrique ne m'a pas fourni de composés définis.

L'ammoniaque donne avec une solution alcoolique de pseudonitrosite une coloration orangée; la pyridine, une coloration rouge sang.

Notons que l'acide azotique en présence de mercure donne avec la cholestérine en solution éthérée le même pseudonitrosite que par l'action des vapeurs nitreuses. Il n'y a pas formation simultanée de cholesténone.

N° 122. — Titrage des solutions d'iode au moyen du sulfate d'hydrazine; par E. CATTELAIN.

(23.7.1926.)

Dans un récent travail (1) nous avons signalé les inconvénients présentés par les substances étalons ordinairement utilisées pour le titrage des solutions d'iode (anhydride arsénieux et hyposulfite de sodium) et proposé dans ce but l'emploi du sulfate d'hydrazine SO^4H^2, $NH^2.NH^2$, sel cristallisé, anhydre, très stable, fondant à 234°, facile à purifier en raison de sa faible solubilité dans l'eau froide (3g,055 0/0 à + 22° d'après Curtius et Jay), que l'industrie livre actuellement dans un état de pureté absolue. En réalité l'utilisation de ce sel en iodométrie a déjà été proposée par Stollé (2), mais la technique utilisée par cet auteur (oxydation en milieu faiblement alcalin) est défectueuse, l'oxydation se produisant très lentement vers la fin du dosage, et partant le terme de la réaction demeurant incertain.

La technique suivante, que nous avons soumise à un contrôle rigoureux, fournit par contre des résultats d'une précision absolue.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* (8), 1925, t. 2, p. 387. — *Ann. fals. et fraudes*, 1926, t. 19, p. 145.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1902, t. 66, p. 332.

A. — *Principe.*

En présence d'acétate de sodium et par addition d'un grand excès d'iode, le sulfate d'hydrazine est intégralement oxydé suivant l'équation :

$$SO^4H^2, NH^2.NH^2 + 2I^2 + 2H^2O = 4IH + N^2 + 2H^2O + SO^4H^2$$

4 atomes d'iode oxydant 1 molécule de sulfate d'hydrazine (poids moléculaire : 130) la solution N/10 de ce sel contient par litre $\frac{130}{40} = 3^{gr},250$ de sulfate d'hydrazine; 20 cc. de solution d'iode N/10 oxydent donc $0^{gr},0325 \times 2$ soit $0^{gr},065$ de sulfate d'hydrazine.

B. — *Technique.*

La détermination du titre de la solution d'iode comporte deux opérations :

Opération 1. — Faire dissoudre successivement dans 50 cc. d'eau distillée :

Sulfate d'hydrazine pulvérisé et desséché.........	$0^{gr},065$
Acétate de sodium cristallisé	2 gr.

Opérer dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc. et ajouter après dissolution :

Solution d'iode à titrer (environ N/10)............ 40 cc.

Laisser en contact 10 minutes et verser au moyen de la burette jusqu'à décoloration :

Solution d'hyposulfite de sodium (environ N/10). Q.S

Opération 2. — Déterminer la quantité de solution d'hyposulfite de sodium nécessaire pour décolorer 20 cc. de la solution d'iode soumise au titrage.

C. — *Calcul.*

Exemple. — Il a fallu 17 cc. de la solution d'hyposulfite de sodium pour faire disparaître l'excès d'iode (opération 1). D'autre part 20 cc. de la solution d'iode ont nécessité pour être décolorés $17^{cc},8$ de la solution d'hyposulfite de sodium (opération 2).

Quantité de solution d'iode ajoutée en excès :

$$\frac{20^{cc} \times 17^{cc}}{17^{cc},8} = 19^{cc},1$$

Quantité de solution d'iode nécessaire pour oxyder $0^{gr},065$ de sulfate d'hydrazine :

$$40^{cc} - 19^{cc},1 = 20^{cc},9$$

Conclusion. — $20^{cc},9$ de la solution d'iode analysée correspondent à 20 cc. de solution d'iode N/10.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 123. — Appareil continu et automatique pour la distillation du mercure dans le vide; par L. HACKSPILL et Al. SIGOT.

(1.8.1926.)

Tous ceux qui ont manipulé des gaz sur la cuve à mercure ou en ont transvasé au moyen de pompes ou trompes à vide, savent combien il importe d'avoir un métal toujours parfaitement propre et sec et combien cet état est difficile à obtenir et à conserver.

Les purifications chimiques : agitation avec de l'air et de l'eau, lavage aux acides ne donnent qu'un résultat médiocre surtout quand le mercure est très sale et il y a intérêt à recourir à de fréquentes distillations dans le vide, beaucoup moins pénibles que des nettoyages d'appareils consécutifs à l'emploi de mercure impur. Cette pratique est très répandue dans les laboratoires de physique et de chimie. L'on peut s'en rendre compte par le nombre des dispositifs préconisés à cet effet.

Le plus ancien et le plus connu est celui de Mendelejeff qui présente le double avantage d'être à marche continue et d'entretenir le vide par écoulement du mercure condensé dans une chute de Sprengel. Ces principes essentiels ont été depuis appliqués dans tous les appareils destinés au même usage.

Le défaut du Mendelejeff est d'avoir une surface de condensation trop petite et par conséquent un débit trop faible : 6 kgr. par 24 heures. Il faut des jours pour distiller le contenu de la moindre cuve. Le chauffage électrique remplaçant le gaz permet d'établir d'une façon simple une rupture de courant lorsque le niveau du mercure est trop bas, ce qui dispense de toute surveillance, mais le débit n'est pas amélioré de ce fait.

Par contre la condensation par réfrigérant à eau, préconisée par Wetzel (1) en 1908, doit l'améliorer dans une certaine mesure bien que l'auteur ne nous fournisse pas de données numériques.

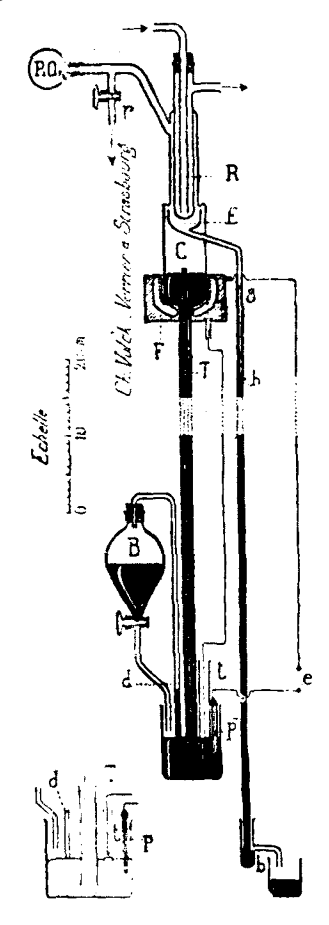
Un très grand progrès a été réalisé en 1912 par Dunoyer (2) qui, abandonnant complètement la forme précédente, réalise une grande surface d'évaporation et de condensation, utilise une large cuve plate comme réservoir à mercure sale, évitant ainsi les trop grands changements de niveau dans la chambre barométrique, et obtient 15 kgr. par 24 heures avec un courant de 4^{amp},4 sous 110 volts. La maison Heräus (3) a mis en vente à peu près à la même époque un appareil du même genre présentant différentes modifications qui ne sont pas toujours des perfectionnements. L'encombrement et la fragilité sont accrus dans une plus large mesure que le débit : 25 kgr. en 24 heures pour 400 watts.

Enfin Sederholm (4) a décrit récemment un dispositif qui pré-

(1) *Chem. Zeit.*, 1908, t. **32**, p. 1228.
(2) *C. R.*, 1912, t. **144**, p. 1344; *Ann. Chim. Phys.* (8), 1912, t. **26**, p. 419.
(3) ARNDT, *Handb. d. Physikalisch-Chemischen Technik*, p. 789.
(4) *Arkiv. Mat. Astron. Physik.*, 1924, t. **31**, p. 18.

sente les principales caractéristiques qui viennent d'être mentionnées mais ne débite que 14 kgr. en 24 heures (1).

A la suite de divers accidents survenus avec des Mendelejeff plus ou moins modifiés nous avons été amenés à faire construire un appareil en pyrex qui, par des perfectionnements successifs, nous a permis d'obtenir une condensation rapide et totale, par circulation d'eau, au voisinage immédiat de la surface du mercure en ébullition. On sait que des soudures en verre pyrex supportent très facilement une différence de température de 100 à 150° sur chacune de leurs faces comme c'est le cas dans les pompes genre Langmuir. C'est ce fait qui nous a permis d'obtenir dans un petit volume un rendement tellement satisfaisant que nous pensons rendre service à nos confrères en leur donnant une description suffisamment détaillée pour qu'ils puissent facilement profiter de l'expérience acquise à la suite de nombreux essais.



Facile à monter, notre appareil est très peu encombrant, un carré de 30 cm. de côté suffit pour son installation, il peut même au besoin être disposé contre une planche accrochée au mur.

Il se compose d'un tube barométrique T de 75 cm. de longueur, à chambre élargie C surmontée d'un réfrigérant R.

Le vide fait par la tubulure à robinet *r* détermine l'ascension du mercure dans la chambre barométrique, qui peut être chauffée au moyen d'un petit four F à résistance en fil de nichrome; moulé en alundum et épousant la forme du tube C. Sa résistance est d'environ 30 ohms et l'intensité utilisée est de 3 à 4 ampères, il peut être branché directement sur une prise de courant de lampe, à défaut de ligne de courant de force ou de chauffage.

(1) Il convient encore de mentionner les appareils de : J. Pollak, *Ann. Physik*, 1904, t. **15**, p. 1049. — Kniff, *Physik. Zeit*, t. **12**, p. 270. — Bertram Lambert, *Chem. News*. 1913, t. **108**, p. 224. — Duschar Spencer, *Journ. Phys. Chem.*, 1917, t. **21**, p. 311. — H. E. Patten et G. H. Mains, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1917, t. **9**, p. 600. — Hostester et Sosman, *J. Wash. Acad Sci.*, 1918, t. **8**, p. 11. — S. Valentiner, *Zeit. Tech. Physik.*, 1921, t. 2, p. 260. — Wetzel, *Chem. Zeit*, 1925, t. **49**, p. 373; *Zeit. Tech. Pyysik.* t. **6**, p. 155. — J. Sveda, *Chem. Listy*, 1935, t. **19**, p. 53. — Riesenfeld et Haase, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 2828. — A. Miethe et H. Stammreich, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 359.

La vapeur du mercure porté à l'ébullition se condense au contact du réfrigérant et le mercure condensé retombe dans l'entonnoir E, placé à cet effet sous le réfrigérant.

La partie supérieure de la chambre barométrique est rétrécie au niveau du réfrigérant, ce qui améliore la condensation et l'entonnoir situé dans la chambre C est un peu plus large que la partie supérieure de la dite chambre, permettant de recueillir à la fois le mercure condensé sur cette paroi et celui qui est condensé sur le réfrigérant.

L'entonnoir se prolonge par un tube traversant la paroi de C et se terminant verticalement par un tube étroit *ab*, qui constitue une chute où les gouttes de mercure distillé entretiennent le vide, ce tube a environ 1m,20 de long et son extrémité plonge dans un petit vase à trop-plein contenant 4 à 5 cm. de mercure.

Une ampoule à P^2O^5 élimine les traces d'humidité que le mercure sale entraîne toujours.

Nous nous sommes efforcés d'immobiliser la plus petite quantité possible de mercure (moins de 200 cc.) en employant comme récipient, pour le mercure à traiter, un cylindre en verre de 40 mm. de diamètre qui est alimenté à niveau constant par un entonnoir à décantation B ou un flacon portant une tubulure latérale à sa base, de 1 à 2 litres de capacité et muni d'une rentrée d'air *d*.

De cette manière le niveau dans la chambre baroméπrique ne subit d'autres déplacements que ceux dus aux variations de la pression atmosphérique.

On pourrait également utiliser comme réserve de mercure une cuve large et peu profonde (Dunoyer) et supprimer le système d'alimentation automatique.

Lorsque le mercure de B est épuisé et que le niveau dans le réservoir devient inférieur à la pointe de platine *p* le courant est coupé et la distillation arrêtée. On évite ainsi une rentrée d'air par la partie inférieure du tube barométrique. Ce dispositif utilisé par nos prédécesseurs est du reste superflu à la condition de le remplacer par le suivant que nous croyons nouveau : un tube *t* situé à l'intérieur du tube T, recourbé à sa partie inférieure et contenant du mercure assure le passage du courant, de sorte que outre l'arrêt produit par la baisse du niveau en B si la pression atmosphérique venait à diminuer beaucoup, et que le niveau du mercure en C descende à l'intérieur du four électrique, le contact serait coupé entre le mercure du tube intérieur et celui de la chambre. Il se produit à la rupture une étincelle sans inconvénient, et jamais d'arc. On évite par ce dispositif une surchauffe possible du verre aux points où il n'y aurait plus de mercure et un ramollissement suivi d'écrasement, accident que nous avons subi.

L'appareil étant vidé d'air une fois pour toutes, une addition de mercure dans l'entonnoir B détermine une élévation du niveau dans la cuve barométrique en même temps qu'en C et par suite le passage du courant et la mise en route de la distillation qui commence après quelques minutes et cesse lorsqu'il n'y a plus rien dans le réservoir, il n'y a donc aucune surveillance à exercer.

Avec notre appareil construit en verre Pyrex par la maison Volck de Strasbourg nous obtenons les rendements suivants :

Au début de la distillation le vide étant fait à la trompe à eau :

Pour un courant de 3^{amp},5 sous 110 volts on obtient 32 kgr. en 24 heures.

Pour un courant de 4 amp. sous 110 volts on peut faire passer 51 kgr. en 24 heures.

Après une heure environ le vide étant très amélioré par la chute on arrive :

Avec 3^{amp},5 à 43 kgr. en 24 heures.

Avec 4 amp. on obtient 58 kgr. en 24 heures.

On peut d'ailleurs avoir des quantités de mercure encore plus considérables, plus de 70 kgr. en 24 heures en travaillant avec une intensité du courant de chauffage de 4^{amp},5, mais ceci ne présente guère d'intérêt car lorsqu'on augmente par trop le débit soit par élévation de la température du four, soit par diminution de la pression, on risque d'entraîner avec le mercure d'autres métaux. De récents travaux, en particulier ceux de Riesenfeld et Haasen (1), et ceux de Venator (2), signalent que sous une pression de 25 mm. l'or, l'argent et même le platine peuvent être entraînés en petites quantités à la distillation.

Un entraînement par projection de gouttelettes est pratiquement impossible grâce à la disposition en chicane des tubes au niveau de l'entonnoir.

Il sera donc bon si on veut du mercure très propre de ne pas trop pousser le vide, on y arrivera en employant un tube de chute de 4 à 5 mm. de diamètre intérieur au lieu du capillaire habituel.

Le nettoyage de l'appareil est extrêmement simple, il se fait sans démontage, on laisse rentrer l'air par le robinet *r*. On lave à l'acide nitrique étendu par aspiration à la trompe, puis à l'eau de la même manière et on sèche en faisant passer un courant d'air toujours à l'aide de la trompe.

En résumé, notre appareil beaucoup plus robuste, moins encombrant et à plus grand débit que les appareils existants est d'un prix de revient peu élevé, d'un montage facile; complètement automatique il est toujours prêt à fonctionner par simple addition de mercure.

(Laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

(1) *D. ch. G.*, 1925, p. 2828.
(2) *Zeit f. Angew. Chem.*, 1926, t. 39, p. 229.

LES RÉCENTES ACQUISITIONS
DES
MÉTHODES ORGANOMAGNÉSIENNES

Par M. V. GRIGNARD,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 25 juin 1926.

Monsieur le Président,
Mesdames, Messieurs,

Je désire tout d'abord remercier le Bureau de la Société Chimique, en la personne de son très sympathique Président, mon excellent ami, M. le professeur Georges Urbain, d'avoir bien voulu me demander de compléter la Conférence que j'eus l'honneur de présenter, ici-même, il y a 13 ans, sur « le Magnésium en chimie organique ».

Je dois constater avec tristesse que dans ce court espace de 13 années, traversé par de si tragiques événements, la mort infatigable et aveugle a creusé dans nos rangs des trouées profondes et bien difficiles à combler

Qu'on me permette, sans les citer tous, d'évoquer les noms de quelques maîtres vénérés de la Chimie organique : Jungfleisch, Bouchardat, Armand Gautier, Bourquelot, Maquenne, Haller; ceux de mes bons amis Ed. Bauer et L. J. Simon et encore la puissante et sympathique figure de Ph. Landrieu qui vient de nous être si brusquement enlevé.

Il me faudrait aussi ajouter tous les jeunes, espoirs de notre Science, que la guerre impitoyable nous a ravis.

Je tiens également à saluer ici, avec une respectueuse émotion, la mémoire de mon maître, très cher, Ph. Barbier, disparu il y aura bientôt trois ans, sans avoir pu jouir un peu longuement de la retraite qui avait terminé sa brillante carrière.

Il y a 28 ans, maintenant, que Barbier, par sa synthèse du diméthylhepténol, montra l'importance que pouvait présenter le remplacement du zinc par le magnésium dans certaines synthèses organiques ; et il y a 26 ans que j'eus le bonheur de découvrir les combinaisons organomagnésiennes mixtes.

La graude variété de ces composés, leur merveilleuse plasticité qui leur permet de réagir utilement à peu près sur toutes les fonctions organiques et sur bon nombre de composés minéraux, ont fait des réactifs magnésiens l'un des plus puissants instruments de synthèse, à la fois aussi simple dans sa technique qu'étendu dans ses applications.

Le domaine ouvert à l'activité des chimistes était tellement vaste qu'il n'était possible, ni à un seul chercheur, ni même à une seule école, de l'explorer convenablement. Aussi les travaux surgirent-ils de toutes parts. En 1913, au moment de ma précédente Conférence, le nombre des mémoires publiés, soit sur de nouvelles réactions des organomagnésiens, soit sur des applications de méthodes déjà innovées, était voisin de 800. La guerre ralentit à peine ces recherches; en tout cas, reprirent-elles dès l'armistice avec une ardeur nouvelle. manifestée d'ailleurs en tant d'autres directions, si bien que le répertoire bibliographique des Organomagnésiens, publié, à la demande du National Research Council des Etats-Unis, par C. J. West et H. Gilman, et s'arrêtant à la fin de 1921, contient 1485 titres. Je crois que ce chiffre peut être actuellement porté à 1800 environ.

Mais il faut bien reconnaître que pendant ce que j'apellerai la première période des organomagnésiens, le terrain avait été largement déblayé; presque toutes les grandes méthodes de synthèse dont nous sommes redevables à ces précieux réactifs, avaient été découvertes; de sorte que, lorsque je me préoccupai de répondre à l'amicale invitation de la Société Chimique, je fus d'abord arrêté par la crainte de vous apporter une déception.

Après le plantureux festin dont nous avions pu ensemble nous délecter, n'allions-nous plus trouver que des reliefs peu savoureux et des os à ronger.

Heureusement, il n'en est pas tout à fait ainsi. Si nous ne trouvons plus cette magnifique floraison de méthodes. nous remarquerons, en revanche, que l'observation s'est affinée; on a examiné de plus près les phénomènes secondaires et approfondi le mécanisme des réactions; et le profit n'a sans doute pas été moindre, du point de vue de l'éducation générale du chimiste.

Pour parcourir avec vous les nouvelles acquisitions ainsi réalisées, je vous demanderai de suivre le même ordre que dans ma précédente Conférence.

Les organomagnésiens.

Tous les organiciens savent que la seule méthode pratique de préparation des organomagnésiens consiste à opérer la réaction du magnésium sur l'éther halogéné, au sein d'un éther-oxyde, et particulièrement de l'éther ordinaire, parfaitement anhydre, qui leur sert de support, grâce à la propriété de l'oxygène oxydique de manifester deux valences supplémentaires.

Gilman et Crackin ont précisé récemment les conditions générales de cette préparation.

D'autre part, Jolibois avait signalé, il y a assez longtemps déjà,

qu'au cours de la préparation du magnésien éthylé et de quelques homologues supérieurs, on observe un dégagement gazeux d'éthane et d'éthylène à volumes égaux. Ce phénomène, dû à la réaction du magnésien sur l'éther halogéné encore libre est sans doute le même qui se traduit sur des molécules plus élevées par la duplication du radical. Nous y reviendrons.

A. Job, R. Reich et M. Dubien ont reconnu que ce dégagement était dû aux impuretés qui accompagnent le magnésium. Il est particulièrement bien catalysé par le fer et le cuivre. Nous en verrons un peu plus loin une très intéressante application.

Dès 1904, Tschelinzeff avait montré que l'azote d'une amine tertiaire, pouvait, lui aussi, en devenant pentavalent, fixer la molécule organomagnésienne et catalyser sa formation.

Il était naturel de penser que ce phénomène se présenterait encore avec d'autres atomes capables de manifester aisément deux valences supplémentaires. La preuve en a été apportée, en 1921, par Hepworth pour le groupe de l'oxygène. Les sulfures organiques, quoique moins actifs, peuvent remplacer l'éther oxyde, et il en a été de même pour le séléniure de diéthyle et le tellurure de diméthyle.

D'assez nombreuses expériences avaient d'ailleurs montré, depuis longtemps, que le magnésien peut être préparé dans un solvant complètement inerte, comme le benzène, et même sans aucun solvant, à condition d'élever convenablement la température. Sous cette forme le magnésien est insoluble et sans grand intérêt pratique.

Aussi nous occuperons-nous uniquement de l'organomagnésien à l'état d'éthérate.

Sous cette forme le magnésien peut se conserver beaucoup plus facilement qu'on ne le supposerait tout d'abord pour un corps aussi sensible à l'air et à l'humidité. En fait, dans un flaçon bien bouché où les prélèvements s'effectuent à la pipette, sans agitation, un magnésien n'a pas perdu, au bout d'une année, plus de un dixième de son activité (Gilman et Meyers, A. Job).

Dosage des organomagnésiens. — Mais pour pouvoir l'employer en toute sécurité, soit immédiatement après la préparation (qui n'est pas quantitative), soit plus tard, il fallait posséder une méthode de dosage commode et rapide. Deux ont été indiquées.

1° La méthode de titrage par l'iode basée sur la réaction :

$$RMgX + I^2 = RI + MgXI$$

a d'abord été proposée par Jolibois (1912). Gilman, Wilkinson, Fistel et Meyers la déclarèrent inapplicable (1923), parce qu'on a partiellement :

$$2RMgX + I^2 = R\text{-}R + 2MgXI$$

Mais, A. Job et Reich (1923), montrèrent que la méthode, au contraire, est excellente, sans duplication, à condition d'opérer dans un excès d'iode que l'on titre à l'hyposulfite.

2° Les auteurs américains préfèrent la décomposition par l'eau :

$$2RMgX + 2H^2O = 2RH + MgX^2 + Mg(OH)^2$$

puis dissolution dans SO^4H^2 dilué et titrage en retour de l'acide en excès. On voit immédiatement que de cette façon on titre comme actif le magnésien déjà oxydé. L'erreur peut être grave quand il s'agit d'un magnésien conservé.

La méthode de A. Job-Jolibois comporte d'ailleurs elle-même une petite cause d'erreur par défaut (4 0/0 environ) dont le mécanisme n'est pas encore complètement élucidé.

* * *

Deux questions, particulièrement, dans l'histoire des organomagnésiens ont donné lieu à d'assez vives controverses : la grosseur moléculaire et la constitution de l'éthérate. Nous allons les examiner.

Grandeur moléculaire. — Je ne veux pas revenir aujourd'hui sur les raisons qui m'avaient fait admettre autrefois la formule RMgX. Mais il convient de rappeler que ces raisons n'avaient qu'un caractère de grande probabilité et que d'autres chimistes purent avec des arguments presqu'aussi probants, proposer la formule double R^2Mg, MgX^2. Les choses en étaient restées là pendant une vingtaine d'années, lorsque A. Job et M. Dubien ont apporté récemment une démonstration aussi élégante que décisive, que la formule la plus simple est aussi la meilleure (1926).

Ces savants ont trouvé, comme nous l'avons dit tout à l'heure, que la réaction :

$$C^2H^5MgBr + BrC^2H^5 = MgBr^2 + C^2H^6 + C^2H^4 \qquad (I)$$

pouvait être catalysée par divers métaux à l'état divisé et en particulier par le fer et le cuivre. On peut ainsi, en opérant sur un magnésien pur, additionné d'une trace de sel de cuivre, discipliner la réaction ci-dessus et construire la courbe du dégagement gazeux en fonction du temps.

Si le magnésien a la forme simple, la décomposition est régie par l'équation (I). Si la molécule magnésienne est double, on aura au contraire :

$$(C^2H^5)^2Mg,MgBr^2 + 2BrC^2H^5 = 2MgBr^2 + 2C^2H^6 + 2C^2H^4 \qquad (II)$$

En opérant dans un grand excès de magnésien, la concentration de celui-ci peut être considérée comme constante et on peut négliger aussi la variation de concentration de $MgBr^2$. On voit alors immédiatement, la concentration de C^2H^5Br étant seule variable, que l'équation (I) est du 1er ordre et l'équation (II), du 2e ordre. Or, la courbe $\varphi(n, t)$ (1) est caractéristique du premier cas, c'est-à-dire que l'organomagnésien mixte possède bien la formule simple, RMgX.

Constitution des éthérates. — Pour la constitution des éthérates, deux formules également se trouvent en présence depuis le début : celle de von Baeyer et V. Villiger (I) et celle que j'ai moi-même préconisée (II) :

(1) On construit en réalité φ (Log n, t) qui est une droite.

$$\underset{\text{(I)}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{matrix} MgR \\ X \end{matrix}} \qquad\qquad \underset{\text{(II)}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{matrix} MgX \\ R \end{matrix}}$$

Ici encore, aucun argument formel n'est venu clore le débat et je dois ajouter que, moins heureux que le précédent, il reste encore ouvert aujourd'hui. Cependant la formule (II) permet l'explication d'un si grand nombre d'anomalies, sans être contredite par aucune, que l'on peut admettre que sa probabilité est allée constamment en grandissant.

Sans revenir sur les arguments invoqués antérieurement, je demande la permission de rappeler quelques interprétations et de les compléter.

Si nous considérons, par exemple, une cétone sur laquelle réagit un éthérate organomagnésien, nous aurons, en première phase, formation d'un complexe éthéré :

$$\begin{matrix} & & OMgX & \\ & & | & \\ R_1\text{-}CH^2 & - & C & -R^2 \\ & & \vdots & \\ & R \cdots & O & \!\!<\!\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

dont l'existence est analytiquement démontrée (Grignard).

Le complexe oxonium ainsi engendré est, dans une large mesure, comparable aux composés azotonium et son dédoublement, lorsque l'oxygène repasse à l'état bivalent, doit se faire d'après des règles analogues. En général, c'est l'éther-oxyde initial qui se reforme et ceci tient vraisemblablement à ce que les valences supplémentaires de l'oxygène ne sont pas identiques aux valences principales, quoique dans certains cas, comme nous le verrons, il puisse se produire des permutations entre les deux groupes de valences. Laissons pour l'instant ce phénomène de côté et considérons les deux radicaux monovalents qui se détachent. la stabilité du système peut se rétablir, en général, de quatre manières différentes :

1° Les deux radicaux se soudent ; on obtient :

$$\begin{matrix} & OMgX & \\ & | & \\ R_1\text{-}CH^2 - & C & - R_2 \\ & | & \\ & R & \end{matrix}$$

c'est le cas normal qui conduit à l'alcool tertiaire ;

2° Le radical R du magnésien cède un atome d'H à celui de la cétone : on obtient alors un hydrocarbure éthylénique, R moins H, et :

$$\begin{matrix} & OMgX & \\ & | & \\ R_1\text{-}CH^2 - & C & - R_2 \\ & & \\ & H & \end{matrix}$$

c'est-à-dire l'alcool secondaire correspondant à la cétone et tout se passe comme si le magnésien avait joué le rôle de réducteur. C'est un phénomène assez fréquemment observé et pour lequel j'ai depuis longtemps proposé cette explication (1).

3° Il y a une autre possibilité, inverse de la précédente, c'est que ce soit le radical de la cétone qui cède un atome d'hydrogène au radical R. Celui-ci se dégage alors à l'état d'hydrocarbure saturé, RH, et l'on a, en même temps :

$$R_1\text{-}CH{=}\underset{}{\overset{OMgX}{\overset{|}{C}}}\text{-}R_2 \longrightarrow R_1\text{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}R_2$$

c'est-à-dire qu'on aboutit à la forme énolique de la cétone considérée qui se transformera, ou non, en forme cétonique au moment de sa libération. Le magnésien a joué ici le rôle d'énolisant, et ceci indépendamment de la présence préalable d'une forme énolique.

4° Mais on peut envisager encore une quatrième possibilité. Dans les deux derniers cas, la stabilité du système se rétablit par migration d'un ateme d'hydrogène. Il n'est pas invraisemblable d'admettre que le même phénomène puisse se produire sur un autre élément, ou radical, placé à proximité de la liaison qui se rompt.

Prenons par exemple, le cas du chlorure de cyanogène que j'ai étudié autrefois. La première phase de la réaction peut être représentée par le complexe :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad Cl\text{-}C{=}N\text{-}MgX \\ C^2H^5\diagdown \quad \vdots \\ \quad\quad\quad\; O\cdots R \\ C^2H^5\diagup \end{array}$$

En général, quand la rupture se produit, le radical R, s'il est primaire, ou aromatique, se soude à l'autre radical en donnant :

$$Cl\text{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}{=}N\text{-}MgX \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}N$$

Mais si R est secondaire, on obtient, comme je le montrerai plus loin, R Cl et $(C{\equiv}N)MgX$. Il y a donc eu migration, cette fois, de Cl sur R.

Bien plus, avec certains magnésiens particuliers, comme celui de l'acétylène, c'est MgX lui-même qui paraît être capable de migrer (ou H après l'hydrolyse) puisque, après une réaction qui a la même allure que dans les cas précédents, on retrouve, à l'état libre, tout l'acétylène mis en jeu. Moureu a fait une observation identique avec le même magnésien. C'est peut-être aussi ce qui arrive dans les réactions étudiées par J. v. Braun (et quelques élèves), de

(1) Conférence, *Bull.*, 1913.

diverses cétones sur le magnésien de la β-brométhyl méthylaniline :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{N}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2MgBr$$

Après une réaction exothermique, l'hydrolyse régénère intégralement la cétone d'une part, l'amine tertiaire, d'autre part. (Environ un tiers de cette dernière passe cependant à l'état de produit de duplication, R-R, formé, sans doute, pendant la préparation du magnésien.)

Il est vrai qu'on peut aussi invoquer, peut-être, dans ce dernier cas la formation de la forme énolique de la cétone, signalée plus haut (3°). Cela semblerait alors impliquer que ces magnésiens auraient une action énolisante intense. Ceci n'a rien d'invraisemblable; nous verrons, p. ex., que les bromo-magnésiens secondaires énolisent instantanément la pulégone et l'isopulégone à 100 0/0. (Grignard et Savard.) Cette hypothèse est même appuyée par ce fait que les auteurs allemands ont trouvé que les aldéhydes (qui s'énolisent bien moins facilement) donnent, au moins partiellement, une réaction normale (amine tertiaire hydroxylée). Il y aurait lieu, en tout cas, de procéder à une vérification.

Je ne me permettrai pas d'affirmer comme l'ont fait Meisenheimer et Casper pour leur théorie (1), que celle que je viens d'exposer est complètement sans lacunes (eine Völlglückenlose Vorstellung). Je me contenterai de mettre l'hypothèse des deux savants allemands en présence d'un seul fait qui suffit, je crois, pour établir son insuffisance.

Ces auteurs supposent que les éthérates organomagnésiens sont des complexes de Werner, avec le Mg comme atome central et le nombre de coordination 4 :

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2O \\ (C^2H^5)^2O\end{matrix} > Mg < \begin{matrix}R \\ X\end{matrix}$$

Quand on fait réagir une cétone, par exemple, elle déplace une molécule d'éther et on obtient :

$$\begin{matrix}\begin{matrix}R_1 \\ R_2\end{matrix}>C=O \\ (C^2H^5)^2O\end{matrix} > Mg < \begin{matrix}R \\ X\end{matrix}$$

qui subit ensuite des phénomènes de transposition par migration et échanges entre valences secondaires et principales. On pourrait évidemment, avec cette formule, expliquer, comme avec la mienne, les phénomènes de réduction et d'énolisation, et, aussi bien, l'absence de combinaison.

Mais considérons l'α³-trinaphtylcarbinol de Schmidlin et Massini que ces savants ont isolé avec la composition $2(C^{10}H^7)^3C.OH.3O(C^2H^5)^2$. Ils ont reconnu qu'on peut hydrolyser, à froid, le com-

(1) Déjà présentée d'une manière peu différente par Hess et Rheinboldt.

plexe magnésien sans faire partir l'éther qui est fortement attaché, mais que celui-ci ne peut être repris par la molécule quand il l'a quittée.

J'ai attribué (1913) à ce corps la constitution suivante, en supposant que dans le produit analysé, l'élimination de l'éther est déjà commencée et qu'il en contient, en réalité, 2 mol. par molécule de carbinol :

$$C^{10}H^7COCl + 2\ \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ BrMg \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & OMgBr & & C^{10}H^7 & \\ & \vdots & & \vdots & \\ C^{10}H^7-\!\!& C & \cdots\cdots\cdots & O & <\!\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \\ & \vdots & & & \\ C^{10}H^7\cdots & O & <\!\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} & & \end{matrix}$$

Cette formule explique bien que l'on puisse remplacer MgBr par H, sans chasser l'éther, et que celui-ci ne puisse être repris par le trinaphtylcarbinol définitivement formé. Les conclusions seraient inverses avec l'éther soudé au magnésium comme l'admettent Meisenheimer et Casper.

Ainsi la formule oxonium que j'ai adoptée permet d'expliquer sans difficulté les quatre grands processus réactionnels des organo-magnésiens : l'alcoylation, la réduction, l'énolisation, ainsi que le retour aux composés initiaux.

Nous verrons, chemin faisant, qu'on peut l'adapter facilement aux cas particuliers observés par différents chimistes.

HMgX. — Mais je désire dire quelques mots ici d'un composé encore *hypothétique* imaginé depuis longtemps déjà pour expliquer l'action réductrice des organo-magnésiens. C'est l'halohydrure de magnésium, HMgX, que j'ai essayé de produire directement il y a plus de 20 ans. Je n'y ai pas réussi, pas davantage, ceux qui, depuis, ont fait la même tentative ; mais on s'est demandé s'il ne pouvait résulter du dédoublement de certains magnésiens et agir par ses propriétés réductrices qui sont évidentes.

La question a été, à nouveau, posée récemment par Hess et Rheinboldt, puis Rheinboldt et Roleff. Ces savants ont paraphrasé, sans la connaître, l'idée que j'avais émise en 1913 (1) sur la migration d'un atome d'H pris au radical du magnésien, mais ils admettent qu'il se fait alors HMgX qui agit ensuite comme réducteur sur la cétone : (voir formule page 1293.)

Si un tel composé $Mg<\!\begin{matrix} H \\ X \end{matrix}$ était susceptible d'être engendré par le simple chauffage de la solution magnésienne, on peut se demander pourquoi ce phénomène ne se produit pas dans tous les cas analogues, sans considération de la molécule antagoniste, ce qui est manifestement contraire à l'expérience.

Considérons, par exemple, les expériences de J. Stas sur l'action du bromure d'isopropylmagnésium sur la butyrone, l'isobutyrone

(1) Conf., p. XIX, XX.

$$R_1R_2C{=}O\cdots Mg\begin{matrix}X\\ CH^2{-}CH^3\end{matrix} \xrightarrow[+\,H^2O]{\text{non chauffé}} R_1R_2C\begin{matrix}OH\\ CH^2{-}CH^3\end{matrix} + Mg\begin{matrix}X\\ OH\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{chauffé}} R_1R_2C{=}O\cdots Mg\begin{matrix}X\\ H\end{matrix} + CH^2{=}CH^2 \longrightarrow R_1R_2C\begin{matrix}OMgX\\ H\end{matrix}$$

et l'isobutyrate d'éthyle. A part un peu de carbinol tertiaire dans le premier cas, l'auteur n'obtieut dans les 3 cas que le phénomène de réduction. Il semblerait donc que l'on soit en présence d'une belle illustration du HMgX. Mais précisément, confiant dans cette régularité réactionnelle. J. Stas a cru devoir reprendre, dans les mêmes conditions, la même expérience sur l'acétone. Et comme Delacre, antérieurement, il a obtenu l'alcool tertiaire, sans trace de réduction. La marche de la réaction est donc bien liée à la nature du complexe formé par l'éthérate organomagnésien et la molécule antagoniste. A aucun moment, ou ne peut dire que HMgX ait une existence indépendante.

Nous avons d'ailleurs montré, Savard et moi, qu'avec le même bromure d'isopropyl-magnésium et la pulégone, c'est un nouveau phénomène qui se manifeste intégralement, l'énolisation. Ce processus se produit aussi avec les butyrones et c'est à lui qu'il faut attribuer la récupération partielle de ces cétones dans les expériences de J. Stas.

Mais il y a un autre argument plus décisif, peut-être. La réduction se produit encore dans certains cas où le radical R du magnésien ne peut céder un atome d'hydrogène (1). C'est ainsi que Gilman et Pickens ont reconnu que l'azobenzène était réduit par les magnésiens conformément aux observations antérieures de Franzen et Deibel et même dans des cas où le radical ne peut perdre un atome d'H ($CH^3, C^6H^5CH^2$, Aryl-). On a, p. ex. :

$$R{-}N{=}N{-}R + 2C^2H^5MgBr = C^2H^5{-}C^2H^5 + \underset{MgBr}{\underset{|}{R{-}N}}{-}\!\!{-}\!\!{-}\underset{MgBr}{\underset{|}{N{-}R}}$$

Notre théorie des complexes oxonium peut, au contraire, s'appliquer encore ici. L'azote manifestant transitoirement la pentavalence, on aura, par fixation du complexe sur N :

(1) Et les défenseurs de HMgX, n'en ont pas, à ma connaissance, donné une explication.

```
   MgX     MgX                  MgX   MgX
    :       :                    |     |
R₁—N═════N—R₁          R₁-N————N-R₁
    :       :
 ..............
    :       :        ⟶
  >O       O<
    :       :
 ..............
            :
    R       R                     R-R
```

L'azote redevenant trivaleut, en même temps que l'oxygène bivalent, on a le dédoublement indiqué par les pointillés avec disparition de la double liaison $N = N$. Et ce mécanisme permet également d'expliquer, par une nouvelle double addition, la réduction partielle de l'hydrazobenzène en 2 mol. d'amine primaire.

On m'objectera peut-être que dans les expériences de Hess et Rheinboldt, c'est avec les magnésiens individuels de Tschelinzeff, c'est-à-dire sans éther, que la réduction se fait le mieux (jusqu'à 75 0/0). Mais de ce qu'un même résultat peut être atteint dans deux conditions très différentes, on ne saurait conclure que la réaction a le même mécanisme dans les deux cas. Il se peut très bien qu'en l'absence d'éther, le complexe de coordination qui prend naissance ait pour atome central l'atome d'oxygène du carbonyle ou l'atome de magnésium (1), cela ne touche en rien à la théorie des éthérates qui, comme on l'a vu, embrasse bien plus aisément tous les cas.

Cependant, nous devons nous arrêter sur un fait mis en lumière par les belles recherches de A. Job et Reich sur l'activation de certaines molécules et, en particulier, de l'éthylène par le nickel (et d'autres métaux) précipité en présence d'un organomagnésien.

Quand on introduit du $NiCl^2$ anhydre dans une solution éthérée de C^6H^5MgBr, à basse température, il y a précipitation de nickel dans un état de division extrême, qui donne une suspension noire, plus ou moins colloïdale. Les auteurs pensent qu'il se fait également un dérivé phénylé du nickel qui présente une activité chimique toute particulière : il fixe aisément des molécules chimiques incomplètes telles que CO, NO, C^2H^4, C^2H^2 et l'hydrogène lui-même.

Dans le cas de l'éthylène, on fixe à peu près 1,5 mol. de ce gaz par molécule de C^6H^5MgBr, indépendamment de la quantité de nickel introduite. Celui-ci agit donc bien comme catalyseur, car on sait que l'éthylène ne réagit pas dans les conditions ordinaires sur les magnésiens. Quand on traite par l'eau le produit d'addition précédent, on obtient approximativement pour 2 mol. de C^6H^5MgBr, 1 mol. C^2H^6, 1 mol. $C^6H^5CH^2CH^3$ et 1 mol. $C^6H^5CH{=}CH^2$.

Si on le traite par CO^2, l'hydrolyse donne de l'acide propionique, de l'acide α-phénylpropionique $\begin{matrix} C^6H^5.CH.CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$ et un peu d'acide

(1) De même qu'avec l'azobenzène, tout peut s'expliquer, à la rigueur, par transposition autour de chaque atome d'azote, sans faire intervenir l'éther-oxyde.

formique. Les auteurs concluent de ces résultats à l'existence dans la liqueur des magnésiens $CH^3CH^2.MgBr$, $\underset{MgBr}{\overset{C^6H^5.CH.CH^3}{|}}$ et HMgrBr.

Partant alors de la formation de HMgBr qu'ils considèrent comme démontrée, ils donnent une explication très élégante de leurs résultats. L'éthylène est activé par le catalyseur en $\overset{-}{C}H^2$-$\overset{+}{C}H \ldots \overset{-}{H}$ et réagit sur le magnésien en donnant :

$$\begin{matrix} C^6\overset{-}{H^5} & \overset{+}{Mg}Br \\ CH^2 = \underset{+}{CH} & \underset{-}{H} \end{matrix} \longrightarrow C^6H^5CH-CH^2 + HMgBr$$

HMgBr réagit alors, à la fois, sur l'éthylène et sur le styrolène, ce qui donne :

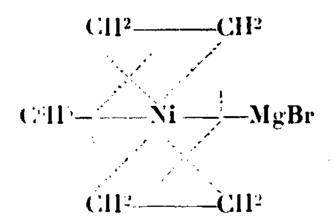
$$CH^2 = CH^2 + HMgBr \longrightarrow CH^3\text{-}CH^2\text{-}MgBr$$

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH = CH^2 \\ BrMg\text{-}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ | \\ MgBr \end{matrix}$$

Ces recherches n'étant pas terminées, les auteurs n'essaient pas pour le moment de préciser le mode d'intervention du catalyseur.

Nous leur demandons la permission, puisqu'il s'agit d'expériences qui n'ont pas encore été publiées intégralement, d'examiner, de notre point de vue, leurs très intéressants résultats.

Nous supposons que le catalyseur peut être le nickel, dans un état particulier, on si l'on veut, que l'accepteur d'éthylène est le nickel sur lequel s'est fixée une molécule de magnésien, c'est-à-dire $C^6H^5.Ni.MgBr$. Ce complexe serait capable de fixer une ou deux molécules d'éthylène. On aurait ainsi dans le dernier cas :



Ce nouveau complexe va se détruire, d'abord, par retour du nickel à la bivalence ce qui donnera, les ruptures ayant lieu suivant les pointillés :

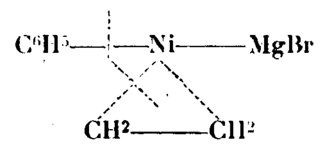
$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH \text{———} CH^2 \\ H \quad\quad Ni \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}MgBr \end{matrix}$$

Enfin le catalyseur se libérera complètement et l'équilibre des

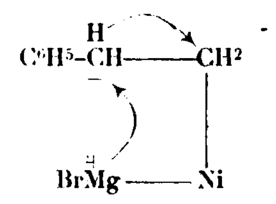
radicaux se rétablira par migration d'un atome d'hydrogène :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2$$
$$Ni$$
$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}MgBr$$

Prenons maintenant l'autre cas. Le complexe formé avec une seule molécule de C^2H^4 sera :



Admettons encore qu'il se détruise en deux phases successives : D'abord retour à la bivalence de Ni, en donnant :



puis libération complète du Ni, ce qui semblerait devoir donner $C^6H^5CH^2.CH^2.MgBr$.

Mais on peut penser que le groupement CH^2 en α de C^6H^5, est rendu négatif par le voisinage de celui-ci et qu'il attire MgBr positif. Ceci est possible grâce à la migration d'un atome d'hydrogène, et on a finalement :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^3 \quad + \; Ni$$

Les deux séries de transformations que nous venons de considérer se produisant simultanément avec des vitesses sensiblement égales, aboutiront bien, qualitativement et quantitativement, aux résultats expérimentaux de A. Job et Reich, avec régénération du catalyseur.

Il nous faut toutefois expliquer la présence d'un peu d'acide formique lors de la carbonatation.

Je pense que des deux magnésiens formés, celui qui se prêtera le mieux à cette réaction accessoire est le magnésien secondaire. Il se fixe à l'état d'éthérate sur CO^2 et donne :

C^6H^5- CH —— CH^2H

C^2H^5 \
O
C^2H^5 /

O

C

OMgBr

A côté de la réaction normale qui conduit à l'acide α-phénylpropionique, nous avons un peu de la réaction de réduction aboutissant ici à l'acide formique et à la quantité correspondante de styrolène.

Il serait intéressant d'essayer de vérifier directement cette possibilité qui se manifestera, sans doute, dans d'autres synthèses d'acides.

S'il en était autrement, il y aurait lieu, peut-être, d'admettre que le nickel intervient encore ici, ce qui n'a rien d'invraisemblable, l'atome de Ni jouerait alors comme tout à l'heure le rôle d'atome central, comme l'O dans nos éthérates.

On voit donc que la présence de l'acide formique n'oblige nullement à admettre l'existence de HMgBr et que cette hypothèse n'est pas nécessaire pour expliquer les faits expérimentaux connus jusqu'à ce jour.

Diversité des organomagnésiens. — Les types d'organomagnésiens que l'on possédait en 1913 étaient déjà très nombreux. Ils se sont étendus encore quelque peu, sans que, cependant, on soit parvenu à vaincre, d'une manière précise, la difficulté qui résulte de la présence, dans la molécule halogénée, d'un autre groupement fonctionnel.

Comme nouveaux alcoyl-magnésiens, je signalerai ceux que Braun et Kirschbaum ont obtenus avec la β-brométhyl- et la γ-bromopropyl-méthylaniline :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^5{-}N{-}CH^2{-}CH^2MgBr \end{array}$$

auxquels j'ai fait allusion plus haut, pour essayer d'expliquer leur inertie relative.

Aux noyaux que l'on savait déjà utiliser à côté de celui du benzène, diphényle, naphtalène, acénaphtène, thiophène, se sont ajoutés ceux de l'oxyde de diphénylène (Mayer et Krieger) et du thiotolène (Mlle Vlastelitsa). Dans le bromure de benzhydryle, Br est très mobile. On ne peut obtenir le magnésien qui réagit immédiatement pour donner le tétraphényléthane. Mais on peut le faire réagir par la méthode de Barbier (Bert).

Dans la série éthyléuique on a continué l'étude des magnésiens vinyliques, en particulier avec le bromure de vinyle et l'ω-bromostyrolène, sans arriver à faire de ces corps des agents de synthèse vraiment pratiques.

Krestinsky (1922) déclare même n'avoir pu obtenir par action du magnésium sur le bromure de vinyle que de l'acétylène et de l'éthylène.

Pour l'expliquer, l'auteur invoque la formation de HMgBr. La théorie de l'oxonium explique très bien ce résultat. On a :

$$\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} O \begin{array}{l} CH{=}CH^2 \\ MgBr \end{array} + BrCH{=}CH^2 \rightarrow \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} O \begin{array}{l} CH{=}CH^2 \\ CH{=}CH^2 \end{array}$$

Lorsque le dernier oxonium est détruit, les deux radicaux ne se

soudent pas, mais l'un cède un atome d'hydrogène à l'autre (1).

Avec le bromure d'isocrotyle $(CH^3)^2C=CHBr$ et le bromure de méthyl-isocrotyle $(CH^3)^2C=CBr.CH^3$, Krestinsky a pu faire réagir quelques aldéhydes en présence de magnésium et, d'ailleurs, avec de très médiocres rendements.

Le véritable processus réactionnel des halogénures d'allyle sur le magnésium n'avait plus fait aucun doute pour moi, du jour où j'eus reconnu la très grande aptitude réactionnelle de ces corps vis à vis des magnésiens.

Je fus détourné de publier cette étude par des circonstances particulières et plus spécialement par ce fait que nous fûmes devancés de quelques semaines, Ph. Barbier et moi, par Tiffeneau.

Quoiqu'il en soit, Meisenheimer et Casper ont relevé récemment mon erreur d'interprétation et montré que le magnésien, aussitôt que formé, réagit sur l'halogénure libre pour donner le diallyle que j'avais d'ailleurs signalé :

$$CH^2=CH-CH^2MgBr + Br-CH^2-CH=CH^2 =$$
$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH=CH^2 + MgBr^2$$

Cette propriété paraît être générale pour les magnésiens éthyléniques en α-β.

C'est ainsi que le bromure de crotonyle se comporte exactement de la même manière et donne le dicrotonyle. Il permet d'ailleurs comme le précédent de réaliser d'intéressantes synthèses soit par action sur les magnésiens (Braun et Schirmacher), soit par son propre magnésien en opérant suivant la technique de Ph. Barbier (Grignard et Chambret).

Déjà, en 1910, Rupe et Bürgin avaient constaté le même phénomène avec le chlorure et le bromure de cinnamyle. Mais en plus du dicinnamyle, ils avaient observé un cas presque unique (2) de fixation du magnésien sur une double liaison :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH-CH-CH^2MgX \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\;\; | \qquad MgX \\ \quad\;\; | \\ CH^2-CH=CH-C^6H^5 \end{array}$$

Il est vraisemblable qu'on pourrait appliquer encore aux halogénures de cinnamyle la même technique que ci-dessus.

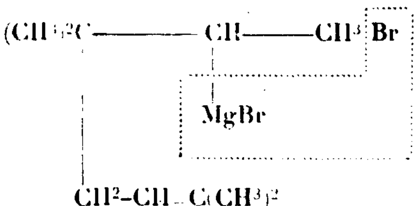
Lespieau (1921), en faisant réagir le bromure d'isopropylmagnésium sur l'épidibromhydrine, a observé, en plus de la réaction normale, l'addition du magnésien à la double liaison, obtenant ainsi :

$$\begin{array}{l} CH^2-\!\!-\!\!-CBr-CH^2-CH(CH^3)^2 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ MgBr \qquad CH(CH^3)^2 \end{array}$$

(1) Cette explication s'applique également aux dégagements gazeux d'éthane et d'éthylène observés par Jolibois et par A. Job, et à la production de R-R, lorsqu'il y a soudure.

(2) Gilman et Crawford (1923) ont montré que les magnésiens ne se fixent pas sur les hydrocarbures éthyléniques. Cependant Rupe (1911) a fixé 2 mol. de $C^6H^5CH^2MgCl$ sur le citronellal (sur le CHO et sur la double liaison).

Plus récemment, Staudinger, Kreist et Schilt (1922) ont réalisé avec le bromure de diméthylallyle $(CH^3)^2C=CH.CH^2Br$ et le magnésium des réactions analogues aux précédentes, et ils ont observé, comme Rupe, une fixation du magnésien sur la double liaison, ce qui leur a donné un hydrocarbure diéthylénique, par élimination de $MgBr^2$:



Dans la série acétylénique, Salkind et Rosenfeld ont précisé récemment (1921) les conditions d'obtention du monomagnésien de l'acétylène. Ils emploient, comme B. Oddo, le bromobenzène-magnésium, mais ils introduisent déjà l'acétylène pendant la préparation du magnésien et en saturent la liqueur éthérée maintenue en vive ébullition.

Lespieau (1914) a pu obtenir, en petite quantité, le monomagnésien du bipropargyle (à côté du dimagnésien). Il a pu utiliser à des synthèses le magnésien du butinol-1.4, comme il avait déjà utilisé celui de l'alcool propargylique.

Signalons que J. F. Durand (1924) en chauffant avec précaution à l'abri de l'air, $C^2(MgI)^2$ (résultant de l'évaporation de sa sol. éthérée) a obtenu la réaction $C^2(MgI)^2 = C^2Mg + MgI^2$. On peut éliminer MgI^2 par des lavages à l'éther.

Nos connaissances sur les dimagnésiens aromatiques n'ont guère augmenté. On n'a pas encore réussi à les préparer systématiquement et à les utiliser en synthèse. Cependant, dès 1914, Votocek et Koehler, en activant le Mg par un peu d'iode, ont montré la possibilité d'obtenir le dimagnésien du *p*-diiodobenzène. Plus récemment (1923-25), Thomas a réussi à obtenir ce même dimagnésien ainsi que celui du diiodothiophène-1.4, avec des rendements d'environ 80 0/0.

En revanche, Grüttner et Krause (1916-17) ont pu préparer des composés diorganométalliques, dont un seul des groupements fonctionnels est le magnésyle, l'autre étant le plombane ou le stannane :

$$(C^2H^5)^3Pb(CH^2)^5MgBr \quad \text{et} \quad (C^2H^5)^3Sn(CH^2)^5MgBr$$

Les magnésiens du pyrrol et de ses principaux dérivés (indol, scatol, carbazol) ont fait l'objet d'intéressantes et importantes études (B. Oddo et collaborateurs, Hess, Hess et Wissing, Pascal). Mais B. Oddo, surtout, a effectué tout un ensemble de belles recherches dans cette série.

On pouvait penser que, par analogie, les phosphines, arsines, stibines, pourraient donner des dérivés magnésiens analogues à ceux des amines.

On n'a rien préparé encore à ce point de vue comme dérivés du phosphore ni de l'antimoine.

Dans le cas de l'arsenic, Zappi a montré qu'on ne pouvait obtenir de dérivés magnésiens par voie directe (action de Mg sur CH^3AsCl^2).

Mais A. Job et Reich, par double décomposition entre le bromure d'éthylmagnésium et la phényl- et la diphényl-arsine ont obtenu :

$$C^6H^5AsH^2 + 2C^2H^5MgBr = 2C^2H^6 + C^6H^5As\begin{cases}MgBr\\MgBr\end{cases}$$

et de même $(C^6H^5)^2AsMgBr$.

Ces magnésiens sont beaucoup plus actifs que les magnésiens ordinaires vis-à-vis des dérivés halogénés. même lorsque l'halogène y est peu mobile, et beaucoup moins actifs qu'eux à l'égard des fonctions éther-sel, aldéhyde et cétone.

En particulier avec le sulfure d'éthyle β-β'-dichloré (ypérite), on obtient une arsine cyclique :

$$C^6H^5As\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{cases}S$$

Magnésiens des bromures d'acides. — Alors que les chlorures d'acides ne réagissent pas sur le Mg, (Staudinger, Tistchenko), les bromures et les iodures d'acides donnent des magnésiens dans les conditions habituelles de la préparation (Tistchenko, 1925).

Dans la série aliphatique la réaction est d'autant plus facile que le poids moléculaire du bromure d'acide est plus élevé. Le magnésien du bromure de benzoyle se forme bien plus difficilement.

On obtient :

$$\begin{array}{l}R\text{-}C\text{-}MgBr\\ \quad\;\, \| \\ \quad\;\, O\end{array}$$

Ces magnésiens n'ont que des réactions limitées :

1° Par l'eau, ils donnent les aldéhydes correspondants qui se condensent immédiatement pour la plus grande partie, en donnant éthers-sels et aldéhydes éthyléniques ;

2° Par réaction sur eux-mêmes, ils donnent les acyloïnes correspondantes :

$$\begin{array}{l}\quad\; MgBr\\ \quad\;\; |\\ R\text{-}C\text{-}OMgBr \\ \\ R\text{-}CO\end{array} \longrightarrow R\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}R$$

3° Par action des chlorures d'acides, on obtient des α-dicétones ;

$$R\text{-}COMgBr + ClCO\text{-}R_1 \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R_1$$

4° Par action du brome ils régénèrent le bromure d'acide qui réagit sur le magnésien non transformé, comme ci-dessus, et sur l'éther suivant la réaction de Blaise (bromure d'éthyle et éther-sel).

Les autres réactions sont moins importantes.

HSMgBr. — Signalons enfin un magnésien purement minéral obtenu par Mingoia (1925) sous forme d'une poudre blanche, en introduisant H^2S sec dans C^2H^5MgBr.

Ce corps réagit d'après le même mécanisme que les magnésiens

ordinaires. Par exemple, avec l'eau, il donne $H^2S + MgBrOH$; avec les chlorures d'acides, des acides thioloïques ; avec les iodures alcooliques, des mercaptans ; avec les aldéhydes, des thioaldéhydes (à l'état de trimères, suivant l'habitude), etc.

Il peut être intéressant de rechercher si, par analogie, MgBrOH ne fournirait pas un moyen pratique de saponification des iodures alcooliques.

Influence de l'halogène. — Dès le début de mes recherches, j'eus l'occasion de signaler l'influence de l'halogène au point de vue de la préparation du magnésien et de son activité. Des constatations analogues furent faites par un assez grand nombre de chimistes.

Nous venons de voir aussi que les bromures d'acides réagissent sur le magnésium en milieu éthéré, tandis que les chlorures d'acides ne réagissent pas (Titschenko).

Les magnésiens bromés et surtout iodés ont été signalés, à diverses reprises, comme favorisant des phénomènes de transposition (Spaeth, Houben), de déshydratation, d'énolisation (Grignard et Savard).

Plus intéressantes, de ce point de vue, sont des réactions qui se trouvent totalement sous la dépendance de l'halogène du magnésien,

Ainsi C^6H^5MgBr ne réagit pas sur la β-benzopinacoline, tandis que C^6H^5MgI réagit normalement (pentaphényléthanol).

Au contraire, le *p*-benzoyltriphénylméthane, $C^6H^5COC^6H^4CH=(C^6H^5)^2$, isomère du précédent, ne réagit pas avec le magnésien iodé, mais avec le bromé (Schmidlin).

Par action de C^6H^5MgBr sur $(C^6H^5)^3CCl$, on peut obtenir 5-10 0/0 de $(C^6H^5)^4C$, tandis qu'avec C^6H^5MgI on n'obtient absolument que du triphénylméthyle (Gomberg, Schmidlin).

Le C^6H^5MgBr réagit normalement sur $(C^6H^5)^3C.COCl$ en donnant la β-benzo-pinacoline $(C^6H^5)^3C.CO.C^6H^5$, tandis que C^6H^5MgI réagit à la façon de certains métaux en décomposant la molécule en triphénylméthyle et CO (Schmidlin) :

$$2(C^6H^5)^3C\text{-}COCl + 2C^6H^5MgI$$
$$= 2(C^6H^5)^3C + 2CO + C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2MgICl$$

réaction qui peut, pensons-nous, s'interpréter de la façon suivante :

```
          Cl            MgI
      ..........................
            \          /
             \   O    /
                /
(C6H5)3C—  —C ····:····O ····:·······C6H5
                       /\
                       /
(C6H5)3C—  —C ····:····O ····:·······C6H5
            /   \
           /     O
      ..........................
          Cl            MgI
```

La destruction de l'oxonium précède, vraisemblablement, toute autre transformation et le C^6H^5 est empêché de se souder au C central par la présence de MgI, tandis qu'avec MgBr la soudure est possible.

Magnésiens fluorés. — Signalons enfin que Swarts (1921) a fait réagir un certain nombre de fluorures alcooliques sur le magnésium. Ici encore, le fluor manifeste une différence très nette avec les autres halogènes. La réaction est extrêmement lente, elle dure plus de 100 heures avec le fluorure d'amyle normal. Il en résulte que le magnésien formé a le temps de réagir sur le fluorure encore libre et qu'on obtient surtout la duplication du radical (R-R). En outre si l'on ne prend pas de précautions spéciales, le magnésien s'oxyde.

Influence des impuretés. — J'ai indiqué, dès 1900, que la solution éthérée du magnésien était habituellement trouble et de couleur ardoisée par suite de la présence de particules extrêmement ténues de fer qui résultent d'une impureté du magnésium et ne se déposent que lentement. Nous avons vu que A. Job et Reich ont trouvé récemment dans ces suspensions métalliques, plus ou moins colloïdales, dont ils ont su provoquer la formation, des catalyseurs extrêmement actifs vis-à-vis de certaines molécules incomplètes (1).

Krause et Wendt (1923) ont reconnu que lorsque le magnésium contient un peu d'aluminium, il se fait, au cours de la préparation du magnésien éthylique, par ex., de l'aluminium triéthyle qui vient se décomposer au contact de l'air dans le col du ballon ou dans le réfrigérant et qui provoque la formation de ces légers enduits blanchâtres, observés par tous ceux qui ont manipulé des magnésiens, mais qu'on avait, à tort, attribués à de la magnésie.

On sait d'ailleurs depuis longtemps que l'ioduration superficielle (Baeyer) ou l'amalgamation superficielle (Sommelet, Darzens) favorisent la production de certains magnésiens, tandis que dans les cas ordinaires, une paillette d'iode ou une goutte de brome suffit, si même elle est nécessaire. On connaît également l'influence rertardatrice ou même complètement inhibitrice qu'exercent certaines substances sur la production de certains magnésiens, par exemple, le chloroforme (Reychler), les aldéhydes, cétones, éthers-sels (Bishoff, Ahrens), le sulfure de carbone (Freundler et Damond), l'éther nitrique (Hepworth), le benzonitrile (Grignard et Ch. Courtot), etc.

Influence de la classe du magnésien. — On n'a guère pris en considération jusqu'à présent la nature primaire, secondaire ou tertiaire du magnésien. On savait que les éthers halogénés primaires réagissaient, en général, plus facilement et plus régulièrement que les secondaires et surtout que les tertiaires; que ces deux derniers groupes et particulièrement le dernier se prêtaient assez volontiers à l'élimination de leur radical sous forme d'hydrocarbure éthylénique. L'explication est la même ici que dans le cas du

(1) Il est vraisemblable que c'est à la faveur de cette impureté ferrugineuse que j'ai pu obtenir, ainsi que quelques autres chimistes, une faible réaction de l'oxyde de carbone.

bromure de viuyle (voir plus haut). Il ne se sépare pas HMgX, mais il se fait un tétra-alcoyloxonium qui se dédouble en donnant R + H et R — H.

Mais on admettait généralement que le magnésien, une fois formé, réagissait toujours, en présence d'un groupement fonctionnel déterminé, dans un sens également déterminé. Tout au plus avait-on constaté, dans quelques cas, une différence entre les magnésiens aromatiques et aliphatiques, différence qui tenait plutôt à la stabilité relative des molécules engendrées qu'à la variation du processus réactionnel (1). Cependant il n'en est pas toujours ainsi. Je viens d'avoir l'occasion de mettre en évidence une différence très nette entre les magnésiens primaires et secondaires dans leur comportement vis-à-vis du chlorure de cyanogène.

J'ai montré antérieurement avec Rellet que le ClCN réagissait, d'une manière générale, sur les magnésiens en donnant, dans une première phase, un complexe dont la décomposition hydrolytique fournit un nitrile. Mais nous avions constaté que les magnésiens cyclohexaniques faisaient exception et donnaient, au contraire, le chlorure RCl. Nous avions attribué ce résultat à la nature cyclanique du radical R ; les magnésiens aromatiques se comportent, en effet, normalement. Mais en examinant plus tard les résultats obtenus, je fus frappé de ce fait que les magnésiens à caractère aliphatique que nous avions employés pour ces synthèses étaient tous primaires, sauf les cyclaniques. Je me demandai donc, si la différence observée ne venait pas de la nature secondaire de ces derniers.

A la vérité j'avais bien obteuu, avec Ch. Courtot, le nitrile α-indénique en partant du magnésien de l'indène, mais celui-ci est de caractère trop spécial pour permettre la comparaison avec les autres magnésiens secondaires.

Aussi ai-je profité de la première occasion qui s'est présentée pour revoir ce côté de la question. Je viens de le faire avec K. Ono et les résultats sont très nets.

Les magnésiens du bromo-2 propane, du bromo-3 pentane, du bromo-5 nonane, traités par le ClCN, suivant la technique décrite antérieurement, ont donné le dérivé chloré correspondant avec des rendements d'environ 70 0/0. et, en même temps, 8 à 10 0/0 de nitrile. J'ai indiqué plus haut le mécanisme de ce double processus.

Dans la série aromatique, les magnésiens du bromo-1 phényl-1 éthane, du bromo-1 phényl-1 propane, du bromure de benzhydrile, ont donné à peu près la même quantité de nitrile et des quantités variables de dérivé chloré, allant de 42 à 47 0/0. Le rendement semble être abaissé, dans ces derniers cas, par le phénomène de duplication du radical qui est assez important.

Je n'ai pas eu encore le temps de voir ce qui se passe avec les magnésiens tertiaires.

Bien entendu le cyanogène donne, avec ces magnésiens secondaires, sa réaction normale, c'est-à-dire le nitrile.

(1) Nous avons vu cependant que, dans quelques cas, la nature de l'halogène peut aussi influencer le sens de la réaction.

Une différence d'activité très nette se manifeste encore, dans certains cas, entre les magnésiens primaires et secondaires, dans leur action énolisante sur certaines cétones. Nous y reviendrons plus loin.

Les alcoolates magnésiens mixtes. — Parmi les produits de réaction que peuvent fournir les RMgX, les alcoolates magnésiens mixtes ont pris, de jour en jour, une importance plus grande. Ces corps n'ont été, tout d'abord, que la phase terminale d'un grand nombre de réactions magnésiennes; leur hydrolyse conduisait à l'alcool attendu.

Dès 1903 je reconnus leur aptitude à donner des éthers-sels par action des chlorures d'acides, et Houben (1904) fit de cette réaction une véritable méthode de préparation. Une variante de cette méthode consiste dans l'action du chlorure de carbamyle qui conduit à des uréthanes.

En 1903, également, Tiffeneau observa que l'alcoolate magnésien pouvait réagir sur un groupement éther halogéné, dans sa propre molécule, pour donner un éther-oxyde interne, isomérisable en aldéhyde ou cétone :

$$R-C(CH^3)(OMgX)-CH^2X \rightarrow R-C(CH^3)\underset{O}{\diagdown\diagup}CH^2$$

En 1916, Stadnikoff montra que cette même réaction pouvait, dans certains cas, être produite entre deux molécules distinctes pour donner des éthers-oxydes.

Il semble d'ailleurs que des éthers-oxydes puissent, parfois, être formés aux dépens des alcoolates par un autre mécanisme (Béhal, B. Oddo) :

$$2ROMgX = R^2O + O\begin{matrix}\diagup MgX\\ \diagdown MgX\end{matrix}$$

Stadnikoff a montré encore que les iodoalcoolates magnésiens de poids moléculaire élevé pouvaient donner une double décomposition avec les éthers-sels, par exemple :

$$(C^5H^{11})^2CHOMgI + HCO\text{-}OC^2H^5 = C^2H^5OMgI + HCO\text{-}OCH(C^5H^{11})^2$$

Cette réaction s'explique aisément en tenant compte des récentes mesures de Tschelinzeff sur les tensions de valences supérieures. Dans l'éther-sel et surtout dans le formiate c'est l'oxygène carbonylique qui présente, de beaucoup, les tensions les plus fortes; c'est sur lui que se fixe l'alcoolate et on a :

$$HC(OC^2H^5)=O\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown MgI\end{matrix} \rightarrow C^2H^5OMgI + HC\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

Cette méthode pourrait être intéressante pour éthérifier certains alcools facilement déshydratables, malheureusement, quelques applications que j'ai essayé d'en faire m'ont montré qu'elle n'est pas générale.

En ces dernières années, les alcoolates halogénomagnésiens ont donné lieu à deux groupes de réactions de grand intérêt.

Action condensante des alcoolates magnésiens mixtes. — Tistchenko, dans une série de belles recherches, avait montré l'intérêt que présentent certains alcoolates, et particulièrement ceux d'aluminium et de magnésium, comme agents de condensation des aldéhydes. Il généralisa ainsi la réaction de Cannizzaro et permit d'en donner la véritable interprétation. Nous y reviendrons un peu plus loin.

Préoccupé depuis longtemps de rechercher la cause des phénomènes de condensation que l'on observe fréquemment, au cours des réactions magnésiennes, sur les aldéhydes et les cétones, j'ai pensé qu'elle pouvait être dans l'alcoolate magnésien mixte qui prend normalement naissance dans ces réactions.

J'ai pu mettre ce fait en évidence avec Dubien et j'en ai entrepris l'étude systématique avec Fluchaire. Nous avons reconnu que l'activité des alcoolates mixtes varie avec la classe de l'alcool et la grosseur du radical, mais qu'elle est bien supérieure, d'une manière générale, à celle des alcoolates symétriques. Les alcoolates primaires sont les plus actifs, les premiers termes, moins que les suivants, probablement parce que peu solubles. L'aptitude condensante croît également, des alcoolates chloromagnésieus aux iodomagnésiens. Ces derniers, toutefois, ont l'inconvénient de laisser des traces d'iode qui favorisent les déshydrations des aldols ou des cétols engendrés.

Avec les aldéhydes, la condensation se fait généralement dans deux sens à la fois : condensation aldolique de Wurtz (sauf pour les aldéhydes aromatiques nucléaires) et condensation éthérée (Cannizzaro-Tistchenko). De plus l'aldol formé subit lui-même d'ordinaire la condensation éthérée.

Avec les cétones en -CO-CH^3, la réaction donne ordinairement le cétol :

$$2R\text{-}CO\text{-}CH^3 \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}R$$

Avec l'acétone, la condensation va jusqu'au cétol de la phorone.

Le rendement en cétol est souvent très satisfaisant, si bien qu'on peut trouver dans cette réaction un bon procédé de préparation des cétols et par suite des cétones éthyléniques.

La condensation peut même se produire, quoique difficilement, sur d'autres cétones que les précédentes, et nous avons pu aller plus loin dans cette voie que tout ce qui avait été réalisé jusqu'à présent.

Ainsi nous avons pu condenser sur elles-mêmes, non seulement la diéthyl-cétone avec de bien meilleurs résultats que ceux

obteuus récemment par Ekeley et Carpentier, mais encore la dipropylcétone. Nous n'avons pu, toutefois, dans ce dernier cas, isoler le cétol, mais seulement la cétone éthylénique :

$$\begin{array}{ccc} C^3H^7\text{-}C & = & C\text{-}CO\text{-}C^3H^7 \\ | & & | \\ C^3H^7 & & C^2H^5 \end{array}$$

Nous avons reconnu, à cette occasion, que si l'on ajoute aux alcoolates magnésiens symétriques la quantité équimoléculaire d'halogénure de magnésium, on obtient des corps beaucoup plus actifs comme agents de condensation et identiques, à cet égard, aux alcoolates mixtes préparés directement. Il est douc probable qu'on a :

$$\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix}\!\!>\!Mg + MgX^2 = 2\,ROMgX$$

Et c'est vraisemblablement une réaction parallèle à celle-ci qui a permis, autrefois, à Jolibois de solubiliser les magnésiens symétriques par addition d'halogénure.

Action réductrice des alcoolates magnésiens mixtes. — A la vérité ce mode de préparation des alcoolates mixtes a été signalé un peu avant nous par Meerwein et Schmidt (1925), qui ont découvert à ces corps une autre propriété fort intéressante (1). L'éthylate chloromagnésien (et peut-être mieux encore l'éthylate d'aluminium) est capable de se condenser avec les aldéhydes.

(Les cétones dans lesquelles l'activité du CO est renforcée par le voisinage d'un groupement électronégatif se condensent aussi de la même manière avec l'éthylate d'Al; l'expérience n'a pas encore été tentée avec le dérivé magnésien).

Il se forme un alcoolate d'aldéhyde :

$$R\text{-}CHO + C^2H^5OMgCl = R\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} OMgCl \\ OCH^2\text{-}CH^3 \end{matrix}$$

Celui-ci est capable de subir, soit à froid, soit à chaud, suivant les cas (et ordinairement à l'ébullition de la solution alcoolique) une transposition comparable à la coupure par la chaleur, d'un éther-oxyde en aldéhyde et hydrocarbure, et, mieux encore, d'un acétal en aldéhyde et éther-oxyde. C'est ainsi que le benzylidène-acétal se dédouble par la chaleur seule et plus rapidement encore par passage de sa vapeur sur de la thorine à 200°, en donnant, par migration d'un atome d'hydrogène :

$$C^6H^5\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} OCH^2\text{-}CH^3 \\ OCH^2\text{-}CH^3 \end{matrix} \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}CHO$$

(1) Quelques mois auparavant, Verley a découvert la même réaction avec l'éthylate d'aluminium. Mais la méthode de Meerwein et Schmidt est plus développée, l'explication théorique est plus simple et elle donne de meilleurs rendements; c'est pourquoi nous l'exposons seule, mais Verley nous paraît avoir la priorité du principe.

Dans le cas qui nous occupe la même transposition est encore plus facile et l'on a :

$$R\text{-}CH\begin{cases}OMgCl \\ O\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ \quad\ \ H\end{cases} \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}OMgCl + CH^3\text{-}CHO$$

La méthode donne d'excellents rendements et est très générale pour les aldéhydes même halogénés ou nitrés et elle a le grand avantage de ne pas toucher aux doubles liaisons. C'est ainsi que l'aldéhyde cinnamique a été réduit en styrone avec un rendement de 80 0/0, l'aldéhyde crotonique en alcool crotonique avec un rendement de 60 0/0, le citronellal en citronellol, avec 70 à 80 0/0 de rendement.

On comprend d'ailleurs que quelques réactions secondaires puissent intervenir.

Ainsi l'alcoolate engendré, RCH^2OMgCl, peut, à son tour, agir comme réducteur sur l'aldéhyde libéré, $CH^3.CHO$.

En outre, il peut, concurremment avec l'éthylate, agir comme agent de condensation, soit sur l'aldéhyde à réduire, soit sur l'éthanal.

On évite en partie ces réactions eu faisant barboter dans le liquide un gaz inerte qui entraîne l'éthanal, ou en laissant celui-ci distiller.

Il est un point dont ne parlent pas les auteurs et sur lequel cependant il convient d'attirer l'attention.

Ils déclarent employer habituellement 30 gr. d'éthylate d'aluminium pour 100 gr. d'aldéhyde ; c'est une quantité, en général, très inférieure à la molécule exigée par l'équation ci-dessus. Il faut donc admettre que l'alcoolate aluminique, ou magnésien, se reforme continuellement, grâce à l'alcool employé comme solvant :

$$R\text{-}CH^2\text{-}OMgCl\left(\frac{Al}{3}\right) + CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH =$$
$$R\text{-}CH^2\text{-}OH + C^2H^5OMgCl\left(\frac{Al}{3}\right)$$

C'est grâce à ce fait que la réaction peut aller jusqu'au bout. (Verley) (1).

Les auteurs donnent bien un exemple de réduction en l'absence d'alcool (benzoïne dans le toluène), mais ils prennent alors poids égaux d'éthylate d'aluminium et de benzoïne, soit près de quatre fois la théorie en alcoolate.

En partant des constatations précédentes, les mêmes savants ont donné une explication de la réaction de Cannizzaro qu'ils considèrent comme différente de celle de Tistchenko. D'après eux, la

(1) Cette action de l'alcool éthylique sur l'alcoolate de réduction de l'aldéhyde rend peu vraisemblables les actions secondaires de réduction et de condensation que Meerwein et Schmidt attribuent à ce dernier.

première appartiendrait au type de réduction par l'alcool, la seconde, serait une condensation en l'absence d'alcool. Aussi se sont-ils préoccupés uniquement d'expliquer la réaction de Cannizzaro.

Dans celle-ci, le rôle de l'alcool serait tenu par l'hydrate d'aldéhyde et on aurait :

$$R\text{-}CHO + HO\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}H\text{-}R = R\text{-}CH\begin{cases} OH \\ O\text{—}\overset{\overset{OH}{|}}{C}H\text{-}R \end{cases} \rightarrow \begin{cases} R\text{-}CH^2OH \\ R\text{-}CO\text{-}OH \end{cases}$$

Il nous semble plus conforme aux résultats expérimentaux de considérer, après Kohn et Tranton et Lachman, les deux réactions comme exactement du même type. Le processus fondamental est le même, que l'agent de condensation soit un alcali, ou un alcoolate $\left(CH^3ONa, C^2H^5OMgCl \text{ ou } C^2H^5O\frac{Al}{3}\right)$ et semble pouvoir se traduire ainsi :

$$R\text{-}CH\begin{cases} OK & H\,O \\ O\,H & KO \end{cases}CH\text{-}R \rightarrow R\text{-}CH\begin{cases} O \\ O \end{cases}CH\text{-}R + 2KOH$$

Il y a régénération du catalyseur et formation d'un double acétal qui subit la même coupure que dans la réaction de Meerwein, avec migration d'un atome d'hydrogène, donnant ainsi :

$$\rightarrow R\text{-}CO\text{-}OCH^2\text{-}R$$

Seulement quand on opère avec la potasse aqueuse, etc., en excès, il y a saponification complète de l'éther-sel.

Réactions par double décomposition.

Dans l'étude des réactions dont nous allons nous occuper maintenant, nous devrons nous limiter à celles qui présentent un intérêt particulier par leurs applications ou par leur signification théorique.

Dérivés halogénés α-éthyléniques. — La grande mobilité de l'halogène dans les halogénures d'allyle s'étend aux corps du même type, même quand ils contiennent un autre halogène dans leur chaîne.

J'ai déjà signalé que le bromure de crotonyle avait pu être utilisé récemment à d'intéressantes synthèses d'alcools en opérant suivant la technique de Ph. Barbier (Chambret 1925).

Lespieau et Bourguel (1920-21) ont condensé les magnésiens avec

l'épidibromhydrine à froid. L'halogène le plus mobile réagit seul :

$$R\text{-}MgX + BrCH^2\text{-}CBr = CH^2 \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CBr = CH^2$$

En fixant ensuite du brome sur la double liaison et attaquant le tribromure par la soude alcoolique, ils obtiennent un dibromure qui peut être lui-même réduit par le zinc, en milieu alcoolique, pour donner le carbure acétylénique vrai correspondant :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CBr^2\text{-}CH^2Br \rightarrow R\text{-}CH^2CBr = CHBr \rightarrow R\text{-}CH^2C \equiv CH$$

L. Bert (1925) a réalisé une méthode générale de synthèse de dérivés ω-chlorallylés en faisant réagir sur les RMgX le 1.3-dichloropropène (facile à obtenir maintenant par la méthode de Hill et Fischer) :

$$R\text{-}MgX + ClCH^2\text{-}CH = CHCl \rightarrow R\text{-}CH^2CH = CHCl$$

Ces corps permettent comme les précédents de passer à des carbures acétyléniques vrais ; ils ne paraissent pas malheureusement se prêter à la transformation directe en aldéhydes qu'on aurait pu espérer.

Hydrocarbures acétyléniques 1-halogénés. — Hydrocarbures α-diacétyléniques. — L'action du bromure et de l'iodure de cyanogène sur les magnésiens des carbures acétyléniques vrais que j'ai indiquée antérieurement m'a permis d'entreprendre avec Perrichon (1925) l'étude systématique des hydrocarbures acétyléniques vrais 1-bromés et 1-iodés dont les propriétés chimiques ne sont pas identiques.

Nous avons reconnu en particulier que ces derniers dérivés pouvaient être obtenus directement par action de l'iode sur le magnésien et que si l'on n'emploie qu'une seule molécule d'iode pour 2 mol. de magnésien, on a avec d'excellents rendements la réaction :

$$2R\text{-}C \equiv CMgI + I^2 = R\text{-}C \equiv C\text{-}C \equiv C\text{-}R + 2MgI^2$$

qui fournit une méthode de préparation des carbures α-diacétyléniques, bien supérieure à celles, par oxydation des acétylures, que l'on possédait seules jusqu'à présent. On peut d'ailleurs, avec la même facilité, obtenir les diacétylènes dissymétriques par la réaction suivante qui établit le mécanisme de la précédente :

$$R\text{-}C \equiv CMgI + IC \equiv C\text{-}R_1 \rightarrow R\text{-}C \equiv C\text{-}C \equiv C\text{-}R_1$$

Nous ne revenons pas sur les réactions du chlorure de cyanogène et du cyanogène lui-même dont nous avons déjà parlé.

Acétals. — L'étude des dérivés poly-alcoxylés sur un même atome de carbone a été poursuivie, en particulier, pour les acétals, dont j'avais déjà signalé, en 1905, l'aptitude à laisser susbtituer un groupement RO.

Spaeth d'une part, Tschitchibabin et Jelgasin, d'autre part, ont montré (1911) la généralité de cette réaction, aussi bien pour les

dérivés des cétones que pour ceux des aldéhydes. On obtient ainsi :

$$R\text{-}MgX + \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} C^2H^5OMgX + \\ \begin{matrix} R \\ R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C\text{-}OC^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Les deux derniers savants ont même réussi, sur l'acétal du benzaldéhyde, à substituer les deux alcoxyles.

Hypochlorite d'éthyle et acide hypochloreux. — L'hypochlorite d'éthyle et l'acide hypochloreux étudiés par J. F. Durand et Naves (1925) présentent, du point de vue théorique, un intérêt particulier.

En réagissant sur les magnésiens ordinaires ou sur les amino-magnésiens de L. Meunier, l'hypochlorite d'éthyle réagit toujours dans le même sens :

$$R\text{-}MgX + C^2H^5OCl = R\text{-}Cl + C^2H^5OMgX$$

L'acide hypochloreux réagit, au contraire, avec C^6H^5MgBr dans les deux sens possibles :

$$ClOMgBr + C^6H^5MgBr \begin{cases} \nearrow C^6H^5Cl + O(MgBr)^2 \\ \searrow C^6H^5OMgBr + MgBrCl \end{cases}$$

Le phénol n'est d'ailleurs qu'en faible quantité. Mais ceci permet de penser que l'orientation de la réaction peut être fonction de la nature du magnésien comme dans le cas du chlorure de cyanogène. On sait d'ailleurs depuis longtemps que les hypochlorites alcalins peuvent fonctionner comme oxydants et comme chlorurants.

Dérivés halogénés métalliques et métalloïdiques. — Les dérivés halogénés des métalloïdes et des métaux ont donné lieu à de nombreuses études. D'une manière générale, la réaction consiste dans le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'halogène par le radical du magnésien. Je me contenterai de signaler quelques faits nouveaux.

Le *chlorure d'arsenic* donne en général des dérivés de As trivalent. Cependant, G. T. Morgan et Micklethwait (1912) ont obtenu avec le $C^6H^5CH^2MgCl$, le dérivé $(C^6H^5CH^2)^3AsCl^2$.

En opérant avec des précautions spéciales, Hein (1916) a pu obtenir un dérivé de substitution avec le *chlorure chromique* et C^6H^5MgBr. Mais il se fait $(C^6H^5)^5CrBr$.

On constate donc dans ces deux cas un relèvement de la valence du métal (ou métalloïde) comparable à celui que manifeste le plomb avec beaucoup de généralité.

Toutefois, Krause et Schmitz (1919) ont réussi à préparer quelques dérivés du *plomb trivalent* comme $Pb\left[\underset{p.}{(CH^3)^2C^6H^3}\right]^3$, assez stable à l'air et capable de fixer un atome de Br. Il est de couleur jaune verdâtre, tandis que les tétra-aryl-Pb sont blanc-de-neige.

Krause et Reissaus ont obtenu en opérant dans des conditions

bien déterminées, le *diphényl-Pb* et le *di-(p-tolyl)-Pb* sous forme de poudres amorphes de couleur rouge-sang intense, facilement oxydables avec décoloration.

Il est vraisemblable que dans ces deux cas, on se trouve en presence de constitutions spéciales comme dans le cas du triphénylméthyle.

Signalons, à propos des dérivés plombiques, que le *plomb-tétréthyle*, préparé en partant de $PbCl^2$, a reçu une intéressante et importante application comme antidétonant dans les moteurs à explosion.

Organométalliques cycliques. — Le magnésien du dibromopentane-1.5, dont j'ai indiqué le premier la préparation et l'application à la synthèse de composés cycliques, a donné avec les halogénures métalliques une série d'intéressantes applications.

En le faisant réagir sur des dérivés dihalogénés et monoalcoylés de P, As, Sb, Bi, Gruettner et Wiernck (1915) ont obtenu une série d'*ékapipéridines* dans lesquelles les éléments précédents remplacent l'atome d'azote, par ex. :

$$C^6H^5P\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2-CH^2 \diagup\end{matrix}CH^2 \;; \qquad C^2H^5Bi\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2-CH^2 \diagup\end{matrix}CH^2$$

De même, Gruettner et Krause (1916-1917) ont préparé les cyclopentaméthylène-plomb-diéthyle et -étain-diéthyle :

$$\begin{matrix}C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup\end{matrix} \begin{matrix}Pb \\ (Sn)\end{matrix} \begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2-CH^2 \diagup\end{matrix}CH^2$$

Ces deux corps se coupent sous l'action des halogènes en donnant par ex. :

$$\begin{matrix}C^2H^5 \diagdown \\ C^2H^5 \diagup\end{matrix} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{Pb}}(CH^2)^4CH^2Br$$

Par action de C^2H^5MgBr, on peut remplacer le Br soudé au plomb ou à l'étain et obtenir, par ex. :

$$(C^2H^5)^3Pb(CH^2)^4-CH^2Br$$

Ces deux corps sont capables eux-mêmes de donner des magnésiens auxquels nous avons déjà fait allusion. Celui du dérivé stannique, réagissant sur le chlorure de plomb triméthyle a donné encore un autre composé organométallique double :

$$(C^2H^5)^3Sn(CH^2)^5Pb(CH^3)^3$$

D'autre part, Bygdèn (1915) en condensant $SiCl^4$ avec le même dimagnésien que tout à l'heure a obtenu un composé cyclique du même type que les précédents :

$$CH^2\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2-CH^2 \diagup\end{matrix}SiCl^2 \longrightarrow CH^2\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2-CH^2 \diagup\end{matrix}SiO$$

facile à transformer en cyclopentaméthylène silicone, analogue à la cyclohexanone.

Il ne semble pas cependant que ce type de cyclisations soit réalisable avec tous les métaux. En effet, Hilpert et Gruettner (1914), en essayant la même réaction avec $HgBr^2$, n'ont obtenu que le pentaméthylène-1.5 di-bromomercure.

Généralisation des organométalliques. — L'examen d'ensemble des résultats déjà obtenus avec les halogénures métalliques ne permet plus d'admettre que la possibilité de faire entrer les métaux dans des combinaisons organométalliques soit limitée à certaines familles. Déjà on a pu préparer des dérivés de l'or (Pope et Gibson), du platine (Pope et Peachey), du chrome (Hein). La véritable difficulté, comme l'ont fait remarquer A. Job et Reich, réside dans le choix du réactif à employer.

Les composés organomagnésiens ont souvent une action beaucoup trop brutale. C'est ainsi qu'avec les halogénures de fer, de nickel, de cobalt et même de cuivre. Kondyref et Fomine (1914-1915) ont obtenu des décompositions totales avec dégagement de carbures saturés et non-saturés.

Cependant B. Oddo avait pu préparer déjà le chlorure de fer di-(méthylindol), par $FeCl^3$ sur le magnésien de l'α-méthylindol. Reich (1923), en faisant réagir l'iodure cuivreux sur C^6H^5MgBr, vers 0°, dans une atmosphère d'azote, a obtenu le cuivre-phényle, C^6H^5Cu.

De même avec le bromure d'argent, il a obtenu le C^6H^5Ag, très peu stable, A. Job et Reich (1923-1924) ont pensé que pour les métaux de la famille du fer, il était préférable de s'adresser aux composés organozinciques mixtes qu'ils peuvent dissoudre dans l'acétate d'éthyle, lui-même solvant d'un assez grand nombre de chlorures. Ils ont déjà, de cette manière, préparé l'iodure de fer-éthyle, C^2H^5FeI.

Métaux activés. — Mais quand ils emploient les magnésiens, ils obtiennent comme leurs prédécesseurs, la destruction complète des molécules en présence, avec précipitation du métal dans un état de division extrême, plus ou moins colloïdal. Et ils ont reconnu, comme je l'ai déjà dit, que les suspensions très foncées, ainsi préparées, possèdent une activité considérable vis-à-vis d'un certain nombre de molécules incomplètes, CO, NO, C^2H^4, C^2H^2 et même H^2 (Schlenk et Weichsenfelder venaient de préparer NiH^2 qu'ils considèrent comme un précieux réactif pour étudier l'hydrogénation catalytique). Cette étude est à peine commencée et elle est déjà pleine de promesses. Nous avons vu les très intéressants résultats donnés par l'éthylène. Les auteurs ont obtenu, dans des conditions analogues, un certain nombre de métaux-carbonyles et de métaux nitrosyles.

RÉACTIONS PAR ADDITION ET PAR ADDITION ET SUBSTITUTION

Oxydation. — L'oxydation des magnésiens a été étudiée par de nombreux savants et on a reconnu qu'elle était accompagnée d'un phénomène de luminescence dont les conditions ont été précisées

surtout par Lifschitz, d'abord seul (1918), puis avec Kalberer (1922).

Cette chimiluminescence est générale dans l'air ou l'oxygène, pour tous les magnésiens individuels (préparés sans éther) de Tschelinzeff; la lumière émise est verte, à spectre continu. Dans les groupes des magnésiens ordinaires, à l'état d'éthérates, et des amino-magnésiens, seuls les composés aromatiques sont luminescents, comme l'avait déjà signalé Mœller (1914) (1).

Evans et Dufford (1923) ont même reconnu que le phénomène est plus complexe : il existe un spectre de fluorescence distinct de celui de luminescence.

D'autre part, on s'est aperçu que dans certains cas (magnésiens du chlorotriphénylméthane, Schmidlin, 1906, de l'α-méthyl indol, B. Oddo, 1920), l'action de l'oxygène donnait un peroxyde ROOMgX ; et Porter et Steel (1920) en étudiant les conditions d'oxydation du C^6H^5MgBr, ont émis l'hypothèse que la première phase de la réaction était la formation du peroxyde.

Partant de cette idée et du fait que les magnésiens aliphatiques s'oxydent beaucoup mieux que les aromatiques, Ivanof (1926) a songé à favoriser dans la réaction précédente, le dédoublement des peroxydes phénoliques en oxydant le magnésien aromatique en présence d'un magnésien aliphatique. Et il a obtenu effectivement de bien meilleurs rendements en phénols.

B. Oddo (1921) a étudié l'oxydation des magnésiens au moyen d'eau oxygénée à 30 0/0. Les résultats ont été médiocres, à cause, sans doute, de la grande quantité d'eau introduite.

Mais cette idée a été reprise par J. F. Durand et Naves (1925) qui ont extrait l'eau oxygénée par l'éther et ont fait réagir la solution anhydre sur des amino-magnésiens (2). Ils ont ainsi obtenu les hydroxylamines correspondantes avec d'excellents rendements :

$$RNHMgBr + O = RNHOMgBr \rightarrow RNHOH$$

Action des aldéhydes. — En dehors de la réaction normale qui est la formation de l'alcool secondaire, les aldéhydes peuvent donner lieu à un certain nombre de réactions secondaires.

Certaines d'entre elles, signalées dès le début, se produisent en présence d'un excès de magnésien, d'autres en présence d'un excès d'aldéhyde :

1° La déshydratation de l'alcool engendré étudiée particulièrement par Klages (1904) et que l'on formule ordinairement :

$$\underset{\displaystyle OMgX}{R\text{-}\overset{}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}R_1 = R\text{-}CH = CH\text{-}R_1 + MgXOH$$

Mais il est, sans doute, plus exact, en général, de faire inter-

(1) Ce phénomène n'est pas spécial à l'action de l'oxygène, NO^2 et la chloropicrine le donnent également.

(2) Ces corps ne s'oxydent pas par action directe de l'oxygène.

venir le magnésien en excès :

$$\begin{array}{ll} R\text{-}CH & \!\!\text{———}\, CH\text{-}R_1 \\ \;\;| & \quad\;\; H \\ XMgO & \; XMg \;\; R \end{array} = R\text{-}CH{=}CH\text{-}R_1 + O\!\begin{array}{l} \diagup MgX \\ \diagdown MgX \end{array} + RH$$

2° Dans quelques cas, observés surtout par B. Oddo, il y a formation de l'éther-oxyde de l'alcool attendu :

$$\begin{array}{c} R \\ R_1 \end{array}\!\!\!> CH - O \qquad CH <\!\!\!\begin{array}{c} R \\ R_1 \end{array}$$
$$XMg \qquad OMgX$$

3° Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde avec un excès d'organomagnésien, on peut avoir substitution du groupement OMgX. L'atome d'oxygène aldéhydique est ainsi remplacé par 2 radicaux R :

$$R_1CH\!\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown OMgX \end{array} \qquad XMg\,|\,R$$

Cette réaction n'a d'ailleurs été observée que dans quelques cas particuliers : F. et L. Sachs (1921), F. Sachs et Weigert (1907) pour le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde ; Majima (1922), avec le benzaldéhyde et le magnésien de l'indol ;

4° Lorsque l'aldéhyde est en excès la réaction évolue parfois d'une manière spéciale. Par exemple, J. Marshall (1914, 1915, 1925), en faisant réagir CH^3MgI sur le benzaldéhyde, a constaté un phénomène d'addition de l'alcoolate sur l'aldéhyde en excès :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH(CH^3)\text{-}OMgI \\ + \\ C^6H^5CHO \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH(CH^3) \\ \qquad | \\ C^6H^5\text{-}C\!\begin{array}{l} \diagup OMgI \\ \diagdown OH \end{array} \end{array} \rightarrow C^6H^5\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Marshall a obtenu, à côté de cette méthyl-désoxybenzoïne, de l'acétophénone et de l'alcool benzylique qu'il attribue à l'hydrolyse de la forme énolique du corps précédent. Il paraît plus rationnel d'admettre que l'alcoolate magnésien a agi comme réducteur de l'aldéhyde, suivant la réaction de Verley-Meerwein ;

5° Nous avons vu plus haut que l'alcoolate magnésien, aussitôt que formé, peut agir comme agent de condensation sur l'aldéhyde en excès ;

6° Nous avons étudié plus haut également le phénomène de réduction que peuvent produire les magnésiens sur les aldéhydes, les cétones et les éthers-sels et nous avons montré qu'on pouvait l'expliquer sans recourir à l'hypothèse du HMgX. Il faut d'ailleurs remarquer que la réaction de Verley-Meerwein ne peut être invoquée

ici car la production de l'alcool primaire de réduction de l'aldéhyde aurait pour corollaire une quantité équimoléculaire de cétone résultant de l'oxydation de l'alcool secondaire attendu, ce qui n'a jamais été constaté, tandis qu'on a régulièrement observé la production d'un carbure éthylénique représentant le radical magnésien qui a cédé un atome d'hydrogène.

Action des cétones. — Avec les cétones on peut rencontrer la plupart des réactions secondaires signalées avec les aldéhydes.

La déshydratation des alcools tertiaires, plus facile que celle des alcools secondaires peut se produire spontanément au cours de la préparation ou au moment de l'hydrolyse.

La formation des éthers-oxydes est au contraire plus rare.

Quant à la réduction, elle est notablement plus fréquente et a été rencontrée dans toutes les séries : cétones hydroaromatiques (Sabatier et Mailhe, Konovalow, Miller et Tistschenko, etc.); cétones aromatiques ramifiées (Priléjaief, 1919 ; Mme Ramart, 1910; A. Gorski, 1913); cétones aliphatiques (J. Stas, 1925), etc.

Action énolisante des organomagnésiens. — Dès le début de mes recherches sur les éthers β-cétoniques, j'avais remarqué que l'éther acétylacétique réagissait totalement sous sa forme énolique. Cette constatation n'avait rien de très surprenant puisque l'on savait que les deux formes coexistaient en équilibre dans l'éther acétylacétique et qu'il était normal que l'hydroxyle énolique eût une vitesse de réaction plus grande que le carbonyle. Je laissai donc provisoirement cette étude de côté.

Mais depuis, en faisant réagir les magnésiens sur diverses cétones, bon nombre de chercheurs constatèrent un dégagement gazeux qui fut attribué, généralement, à une décomposition du complexe alcoolique engendré par la réaction et, bien rarement, à l'existence possible d'une forme énolique de la cétone considérée. On constatait également qu'une partie de la cétone était récupérée et apparemment identique à la cétone primitive; on pensait être simplement en présence d'une réaction incomplète.

Ce n'est que tardivement que l'on s'est accoutumé à l'idée que, dans beaucoup de cas, la forme énolique pouvait exister en équilibre avec la forme cétonique et que la tautomérisation était réalisable sur des cétones à fonction simple. J'ai pensé que cette question méritait d'être examinée à nouveau et, en collaboration avec J. Savard (1924) je suis revenu sur une étude effleurée autrefois et reprise, après moi, par plusieurs chercheurs, celle de la pulégone. Nous nous sommes rencontrés sur ce terrain avec Mme Bredt-Savelsberg qui a très soigneusement étudié tous les facteurs qui intervenaient dans l'énolisation du camphre par les organomagnésiens.

Nous avons pu, comme ce savant, montrer que les magnésiens énolisent la pulégone dans des proportions variables suivant la concentration, la température et la nature du magnésien. Ce dernier facteur en particulier a une grande importance. Nous avons reconnu, en effet, que les bromo-magnésiens secondaires, comme le bromure de magnésium-isopropyle, énolisent totalement la pulégone. Cette énolisation est d'ailleurs pratiquement instantanée et

les magnésiens manifestent à cet égard, une différence très nette avec les organozinciques, étudiés à peu près à la même époque par A. Job. Ces derniers, en effet, neutralisent instantanément l'énol libre dans un mélange céto-énolique et ensuite n'énolisent que lentement la cétone restante, sans l'attaquer autrement. Avec les magnésiens, lorsque le complexe initial se dédouble, à la fois, dans le sens de l'énolisation et de l'alcoylation avec des vitesses du même ordre de grandeur, il y a partage entre les deux réactions et on obtient un mélange d'énolate et d'alcoolate tertiaire. Lorsqu'on hydrolyse, l'énol libéré revient, en général, très rapidement à la forme cétonique sous l'influence des réactifs en présence; les acides et les bases, même la magnésie, provoquent en effet cette tautomérisation.

Mais nous avons pu aller plus loin. En faisant réagir sur l'énolate magnésien un chlorure ou un anhydride d'acide peu condensé en C (acétique, propionique), on obtient un éther-sel de l'énol qui s'hydrolyse spontanément ou très facilement, sous la seule action de l'eau. Nous avons réussi de cette manière à isoler l'énol de la pulégone à l'état pur. Il est d'ailleurs assez stable puisque nos meilleurs échantillons ont pu être conservés pendant une année environ avant de manifester une régression apparente.

La méthode précédente paraît être susceptible de généralisation. Après avoir isolé de la Menthe Pouliot l'isopulégone, encore inconnue à l'état naturel, nous avons préparé également son énol, de stabilité analogue au précédent. Nous avons alors voulu vérifier si la présence d'une double liaison ou d'une chaîne cyclique était nécessaire à l'énolisation et nous avons pu préparer les énols de la menthone et de la butyrone.

Mais ici les rendements ont été beaucoup plus faibles et les énols, surtout le dernier, sont très peu stables.

Il n'en est pas moins établi, dès à présent, que l'énolisation ne constitue pas simplement un phénomène exceptionnel réservé à des molécules complexes, comme on le supposait jusqu'à ces dernières années.

Je m'occupe d'étendre cette méthode en vue de réaliser une étude systématique des énols qui sont des corps encore à peu près inconnus à l'état libre.

Il résulte, en outre, de l'étude précédente qu'il n'est pas possible, comme on l'a admis jusqu'à présent, de doser la forme énolique libre dans un mélange, au moyen des organomagnésiens.

On ne dose en réalité que la somme : énol libre + énolisation — et nous savons, par l'exemple de la pulégone, que le second terme peut atteindre 100 0/0.

C'est aux organozinciques, comme l'a montré A. Job, que l'on pourra, en général, s'adresser pour cette recherche. La courbe de dégagement de l'hydrocarbure sera formée de deux branches, l'une presque verticale correspondant à l'énol libre, l'autre presque horizontale correspondant à l'énolisation progressive.

Je noterai enfin, à propos de ces recherches sur l'énolisation, que j'ai reconnu, avec Fluchaire, que les alcoolates magnésiens eux-

mêmes, exercent, dans certains cas, tout au moins, une action énolisante très nette.

Action des éthers-sels. — Je me contenterai de dire quelques mots de réactions secondaires observées dans quelques cas plus ou moins complexes.

Le phénomène de réduction sur les éthers-sels a été remarqué dès 1907, 1908, par Schorigin sur le benzoate d'éthyle, puis par Letellier sur l'éther hydroxypivalique et, plus récemment (1925), par J. Stas sur l'isobutyrate d'éthyle.

Les auteurs admettent que la première phase de la réaction du magnésien sur l'éther-sel est la production de la cétone qui est ensuite réduite comme précédemment :

$$R_1\text{-}COOC^2H^5 + RMgX \rightarrow R_1\text{-}CO\text{-}R \rightarrow R_1\text{-}CHOH\text{-}R$$

Il semble bien cependant que l'aptitude additive du C=O soit supérieure à la faculté de substitution de l'éthoxyle, et que la première phase soit une addition :

$$R_1\text{-}COOC^2H^5 + RMgX = R_1\text{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}\begin{matrix} \diagup OMgX \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix}$$

Il serait sans doute, assez facile de passer de ce complexe à un acétal de cétone dont l'existence trancherait la question.

Contentons-nous pour l'instant, d'envisager cette possibilité et de voir si elle nous permet d'expliquer les phénomènes observés.

Lorsque la première molécule du magnésien s'est fixée sur le carbonyle de l'éther-sel, on a une sorte d'acétal dans lequel l'un ou l'autre des deux atomes d'oxygène peut, vraisemblablement servir de support à un magnésien.

On aura donc dans une opération avec C^2H^5MgBr, par exemple :

$$\begin{array}{c} \quad\ \ \ \text{—H} \vdots CH^2\text{-}CH^2 \\ C^2H^5 \diagdown \downarrow \qquad\qquad \vdots \\ \diagup C\text{——}\vdots\text{——}O\text{-}C^2H^5 \\ R \quad | \qquad\qquad \vdots \\ OMgBr \qquad MgBr \end{array}$$

La destruction de cet oxonium, après permutation d'une valence principale et d'une valence secondaire, donne, comme l'indique le schéma, l'alcool secondaire prévu, C^2H^5OMgBr et un dégagement d'éthylène.

Ceci nous amène à examiner deux cas plus complexes obtenus avec des éthers oxaliques.

Mlle C. Frumina (1910) en faisant réagir l'iodure de magnésium-éthyle sur l'oxalate de méthyle a obtenu, à côté du produit normal (tétraéthylglycol), du diméthyl diéthylglycol, et l'équation qu'elle donne n'explique en rien cette permutation de radicaux.

L'explication est facile en supposant comme tout à l'heure la formation d'un oxonium sur l'éther-sel.

On a alors, en ne considérant que l'une des moitiés de la molécule [$R = CO^2CH^3$] :

```
            ......................CH3
            :                      |
            :                 .....|.....
   C2H5\    Y                 :    |
        >C————————————————————:————O····C2H5
   R   /    |                 :    :
            |                 :    :
           OMgI                   MgI
```

Il y a cette fois permutation complète des valences principales et des valences secondaires dans l'oxonium ; CH^3 se détache avec le radical oxalique, mais comme il ne peut lui céder de l'hydrogène, il se soude à ce dernier.

C'est, je crois bien, jusqu'à présent, le seul exemple connu où l'on voit l'alcoyle éthérifiant de l'éther-sel passer sur le C fonctionnel ; cela tient peut-être à ce qu'on n'emploie que très rarement les éthers méthyliques et que l'attention n'a pas été attirée sur ce phénomène s'il ne se produit qu'en faible proportion.

Les résultats de Mlle W. Egarowa (1909) sont de nature différente. En faisant réagir le chlorure de magnésium-tertiobutyle sur l'oxalate d'éthyle, cette chimiste a observé un phénomène de réduction avec production d'isobutylène conduisant à l'alcool-éther-sel :

$$C^2H^5OCO\text{-}CHOH\text{-}C(CH^2)^3$$

Mais en outre, elle obtient également cette fonction alcool à l'état d'éther-oxyde éthylique :

$$C^2H^5O\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle OC^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}C(CH^3)^3$$

Pour expliquer ces faits (je laisse de côté ce qui se passe sur l'autre carboxéthyle) Mlle Frumina fait intervenir deux fois HMgCl. Il est aisé de montrer qu'on peut s'en passer.

L'obtention de l'alcool secondaire avec dégagement d'isobutylène s'explique exactement comme je l'ai fait un peu plus haut.

Pour aboutir à l'éther-oxyde de cet alcool, il suffit d'admettre que l'oxonium puisse se former également sur le groupement OMgCl après addition, en première phase, sur le CO, comme je l'ai supposé il y a un instant. On a alors le complexe :

```
            ————————————————H:H2C-C(CH3)2
            |               :      :
            |               :......:......
 (CH3)3C\   Y               :      :
         >C—————————————————:——————O-MgCl
 R      /   |               :      :
            |               :      :
           OC2H5                  MgCl
```

qui se dédouble comme l'indique le pointillé.

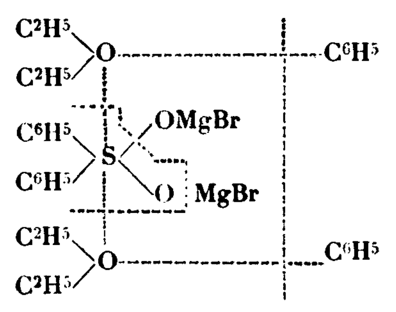
Chlorures d'acides sulfoniques. — Pour montrer que la même théorie est applicable dans tous les cas, je demande la permission

de commenter encore quelques expériences sur des chlorures d'acides sulfoniques.

Par action de C^6H^5MgBr, le chlorosulfonate d'éthyle donne du diphényle et de la diphénylsulfinone (Hepworth et Clapham, 1921). Il se fait vraisemblablement d'abord de la diphénylsulfone.

$$SO^2\begin{cases}Cl\\OC^2H^5\end{cases} + 2C^6H^5MgBr = SO^2\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\end{cases} + \begin{matrix}MgBrCl\\C^2H^5OMgBr\end{matrix}$$

Celle-ci est immédiatement réduite en sulfinone, et cette réaction peut s'interpréter, à mon avis, de la manière suivante (1) :



Peut-être, même, n'est-il nullement nécessaire de supposer que l'éther prend part à la formation du complexe; la réaction peut, en effet, s'interpréter tout aussi bien avec un complexe sulfonium.

Hepworth et Clapham, d'une part, Wedekind et Schenk, d'autre part, ont trouvé simultanément (1921) que le bromobenzène magnésium, réagissant sur le benzène-sulfochlorure, donne avec d'excellents rendements la diphénylsulfinone dont la formation s'explique comme tout à l'heure.

Mais, en outre, les deux derniers chimistes, en faisant réagir un magnésien aliphatique sur le chlorure de l'acide *o*-toluène-sulfonique, sont arrivés surtout à du sulfure de tolyle et d'éthyle et à un peu de di-orthotolyl-disulfinone.

La production du sulfure est entièrement conforme à mes expériences antérieures (1910) sur le chlorure de thionyle et les sulfinones. Il y a réduction de la sulfinone, formée comme précédemment, par une nouvelle molécule de magnésien. On a :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!SO \rightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}R\\OMgX\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!S + ROMgX \begin{pmatrix}\text{ou } R - H\\+ MgXOH\end{pmatrix}$$

Il semble que cette réaction puisse se prêter à une étude des capacités affinitaires relatives, le radical qui partira avec OMgX n'étant pas forcément celui qui est apporté par le magnésien, à moins que le complexe de première phase soit un oxonium (éthérate) et non un sulfonium simple.

Quant à la disulfinone obtenue encore dans la réaction ci-dessus,

(1) La réduction du thioindigo (Béchamp) s'explique exactement de la même manière.

elle peut s'expliquer de la manière suivante, en partant de la sulfone formée en première phase.

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \quad OMgBr \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH^3\text{-}C^6H^4\text{—}SO \cdots\cdots O \cdots\cdots C^2H^5 \\ \\ CH^3\text{-}C^6H^4\text{—}SO \cdots\cdots O \cdots\cdots C^2H^5 \\ \diagup \;\; \diagdown \\ C^2H^5 \quad OMgBr \end{array} \rightarrow$$

$$(CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO)^2 + C^2H^5\text{-}C^2H^5 + 2\,C^2H^5OMgBr$$

Conclusions.

Combien de réactions encore seraient dignes de notre intérêt ! Mais je dois me limiter, Messieurs, pour ne pas trop abuser de votre bienveillante attention.

Je me permettrai de vous renvoyer, pour l'étude générale des combinaisons organomagnésiennes et de leurs applications, au livre que vient de publier un de mes anciens élèves, collaborateur et ami, le professeur Ch. Courtot.

En 1914, nous avions conçu le projet de réaliser ensemble une mise au point de tous les faits alors connus sur cette question et déjà fort nombreux.

La guerre emporta cet espoir avec tant d'autres hélas ! et lorsqu'il fut possible de songer à reprendre ce travail, la tâche avait doublé. Mais mon éloignement de Nancy et les exigences de mon service ne me permettaient plus guère de m'en occuper et il a fallu toute l'ardeur et la patiente ténacité de Courtot pour mener seul jusqu'au bout cette compilation fort touffue qui exigeait un esprit critique toujours en éveil.

Je crois d'ailleurs que cet ouvrage rendra de réels services aux laboratoires de Chimie organique. Et il arrive à son heure : ou bien, les magnésiens, en effet, ont donné à peu près tout ce dont ils étaient capables comme instruments de travail, ou bien (et je préfère m'arrêter à cette hypothèse) ils sont à un tournant de leur histoire.

Ce n'est pas à dire, cependant, qu'il n'y ait plus rien à acquérir dans les voies déjà tracées. Comme le faisait remarquer judicieusement Tistchenko en faisant connaître les magnésiens de bromures d'acides, on peut, après vingt-cinq années de recherches ininterrompues. rencontrer encore de beaux épis dans le sillon tant de fois retourné.

Entre autres choses, des acquisitions importantes restent à réaliser dans le domaine des magnésiens éthyléniques et acétyléniques. Si l'on pouvait préparer couramment le magnésien du bromure de vinyle et de ses homologues, ainsi que le monomagné-

sien de l'acétylène, ce serait la porte ouverte à une foule d'importantes synthèses; et l'on pourrait multiplier les exemples.

Mais il faut bien reconnaître qu'en ces dernières années les recherches se sont aiguillées dans des voies nouvelles.

C'est d'abord l'action énolisante des magnésiens dont la découverte a conduit à une méthode d'isolement des énols qui va permettre l'étude de ces corps si intéressants et encore si peu connus à l'état libre.

C'est ensuite l'étude des alcoolates magnésiens mixtes qui a donné, à la fois, des résultats théoriques et pratiques.

Ces corps sont des agents de condensation puissants sans être violents. Ils réagissent sur les aldéhydes et les cétones, au cours des réactions normales d'alcoylation; mais ils peuvent aussi être utilisés pour dimériser les méthylcétones en cétols qui fourniront, à leur tour, des cétones éthyléniques.

En milieu alcoolique, ils constituent de très intéressants réducteurs de la fonction aldéhyde et, dans une certaine mesure, sans doute, de la fonction cétone, sans toucher aux liaisons éthyléniques éventuelles.

Et même les alcoolates magnésiens mixtes peuvent fonctionner parfois comme agents d'énolisation. C'est un point qui demande à être examiné de plus près.

Mais l'acquisition la plus importante est celle des métaux divisés que l'on obtient par action de certains sels métalliques sur les magnésiens. Ces suspensions extrêmement ténues et plus ou moins colloïdales possèdent une activité considérable vis-à-vis des molécules incomplètes.

En présence d'un magnésien, ils fonctionnent comme des catalyseurs et permettent la fixation de certains corps tels que l'éthylène qui, dans les conditions habituelles, ne donnent aucune réaction avec le magnésien. C'est, comme l'ont dit A Job et Reich, la catalyse introduite dans le domaine des organométalliques. Et c'est là, semble-t-il, un résultat extrêmement précieux qui ouvre des perspectives considérables et nombreuses. On peut s'attendre, en effet, en dehors même des réactions nouvelles qui en résulteront, à voir bon nombre des réactions habituelles modifiées plus ou moins profondément quand on les effectuera en présence d'un métal approprié.

Tout en appelant votre attention sur ces voies nouvelles vers lesquelles paraissent actuellement évoluer les organomagnésiens, j'ai voulu essayer également de vous montrer que dans l'apparente diversité des réactions que donnent ces merveilleux réactifs, il était possible de trouver un fil conducteur qui les relie toutes et leur donne une allure bien systématique. C'est la théorie des combinaisons « onium » qui, peut-être, elle aussi, conduira à de nouveaux progrès.

On aurait donc tort de penser que les magnésiens ont d'ores et déjà livré tous leurs secrets. Peut-être ont-ils acquis, en tant que moyens de travail, à peu près leur aspect définitif; mais, comme un violon bien réglé, ils peuvent, sous des doigts habiles, donner encore naissance aux accords les plus imprévus et les plus harmonieux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 124. — La vitesse de précipitation des colloïdes en présence d'un peptisateur; par M. C. K. JABLCZYNSKI et Miles G. et J. KAWENOKI.

(5.7.1926.)

Il y a deux théories, qui expliquent le mécanisme de précipitation des suspensoïdes de premier ordre (1) :

1° *La neutralisation* des charges électriques des particules colloïdales par les ions à charge opposée. Il semble que la neutralisation des charges ne constitue qu'une partie du mécanisme général de la coagulation;

2° La deuxième théorie, qui complète la première, est basée sur le phénomène d'*adsorption* des ions par les particules colloïdales; plus est adsorbé d'ions de *signe contraire* plus leur action précipitante est énergique; plus est adsorbé d'ions de *même signe* plus leur action stabilisante vis-à-vis du colloïde est forte. La théorie d'adsorption n'est pourtant pas bien claire : on ne sait pas sur quoi baser l'adsorption : sur les forces électriques, sur l'attraction des masses, ou sur la réaction chimique.

Nous posons la troisième théorie :

3° *L'action précipitante d'un sel sur le peptisateur*. Les solutions colloïdales telles que As^2S^3, $Fe(OH)^3$, etc., dont on se servait principalement jusqu'ici ne peuvent être obtenues dans un état de pureté absolue. La présence du peptisateur est indispensable *dans bien des cas* à la stabilité du colloïde. L'addition d'un sel précipitant peut changer ou détruire le peptisateur, et, en conséquence, provoquer des changements de la stabilité du colloïde et de la vitesse de sa coagulation. Nous nous sommes occupés de ce problème, en choisissant pour l'étude l'hydrate ferrique peptisé par le chlorure ferrique.

Mode opératoire. — La vitesse de la coagulation du colloïde a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre, comme il est indiqué dans les mémoires précédents (2). On versait 5 cc. d'une solution d'électrolyte à l'aide d'une capsule paraffinée dans une cuve d'adsorption d'une épaisseur intérieure de 15 mm., contenant 10 cc. d'une solution colloïdale; on mesurait par intervalles déterminés l'angle α de rotation du nicol. Un agitateur mélangeait le liquide à 360 tours pendant toute la mesure. L'observation se faisait à la lumière jaune; la largeur de la fente du spectrophotomètre était de 1 mm.; la température — de chambre $\pm 17°$ C.

On préparait la solution de $Fe(OH)^3$ de la manière décrite dans un des mémoires précédents (2). Nous indiquerons plus loin la

(1) C. K. Jablczynski, *Bull.* (4), 1923, t. 33, p. 1393.
(2) C. K. Jablczynski, *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1286.

teneur de cette solution en Fe et en Cl. Les solutions des électrolytes ont été préparées avec les sels les plus purs de Merck.

Pour calculer la vitesse de coagulation nous avons appliqué l'équation, posée par C. K. Jablczynski :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = Kt$$

α_0 et α exprimant les angles observés dans le spectrophotomètre au moment initial ($t=0$) et après le temps t.

Mesures avec des anions. — La solution de l'hydrate ferrique employée contenait dans un litre : 1gr,391 de Fe ou 0,0248 gramme-atome ainsi que 0gr,1979 de Cl ou 0,00558 gramme-atome, ce qui correspondrait à un rapport atomique de Fe : Cl = 4,45 : 1 ou dans une forme moléculaire approximative : $[12Fe^2O^3.X(H^2O)]FeCl^3$. La quantité du peptisateur y était donc assez considérable. Nous avons employé pour la précipitation les sels suivants de potassium : KCl, KBr, KI, KNO^3, KCNS, $K(CH^3COO)$, K^2SO^4 et $K^2C^2O^4$ en différentes concentrations. Dans les tableaux 1 et 2 on trouvera le parcours complet d'une mesure avec une solution 0,6 norm. de KNO^3 et une solution 0,8 norm. de KI. Nous donnons aussi dans le tableau 3 toutes les moyennes des coefficients de coagulation $K \times 10^3$.

D'après la règle de Schulze (1) et Hardy (2) les anions monovalants comme : Cl′, Br′, I′, $NO^{3\prime}$ devraient précipiter un colloïde avec la même vitesse ; nous concluons du tableau 3 que ceci n'a pas

TABLEAU 1. — 100 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. KNO^3 0,6 norm.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0	51,2	»
2	54,1	22,80
3	55,6	23,25
4	57,0	23,18
5	58,6	23,93
6	60,7	26,02
7	61,7	24,87
8	62,9	24,52
9	64,0	24,12
		24,08

TABLEAU 2. — 100 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. KI 0,8 norm.

t min.	α^0	$K \times 10^3$
0	50,0	»
10	51,9	2,94
20	53,2	2,49
30	55,4	2,83
40	56,4	2,53
50	58,1	2,59
60	60,0	2,70
70	62,6	2,98
80	64,0	2,94
		2,75

lieu : le Cl′ agit le plus fortement, le plus faiblement l'I′. Le pouvoir coagulant de ces ions s'exprime par un rapport :

$$I' : Br' : NO^{3\prime} : Cl' = 1 : 7,92 : 72,9 : 169$$

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1882, t. **25**, p. 431.
(2) *Zeit. physik. Ch.*, 1900, t. **33**, p. 385.

Tableau 3. — Des moyennes du coefficient $K \times 10^3$.

Electrolytes	$K \times 10^3$ pour les normalités :									
	0,5		0,6		0,7		0,8		0,9	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
KCl	10,68	10,86	56,21	54,47	—	—	—	—	—	—
KBr	—	—	2,72	2,46	4,99	5,45	21,92	21,49	—	—
KI	—	—	—	—	—	—	2,75	2,73	4,49	4,55
KNO^3	4,51	4,85	24,08	23,62	—	—	—	—	—	—
KCNS	Instantanément									
$\overline{K}(CH^3COO)$	Instantanément									
1/2 K^2SO^4	Instantanément									
1/2 $K^2C^2O^4$	Instantanément									

L'ion Cl′ précipite environ 170 fois plus énergiquement que l'ion I′. Freundlich (1) obtint des résultats semblables, seulement, chez lui, les différences du pouvoir coagulant de ces mêmes ions sont beaucoup plus petites :

$$I' : Br' : NO^{3'} : Cl' = 1 : 1,3 : 1,36 : 1,8$$

La supposition de Freundlich, que les différences du pouvoir coagulant des ions dépendent de leur mobilité, n'est pas satisfaisante, comme il résulte de la mobilité de ces ions :

$$I' : Br' : NO^{3'} : Cl' = 66,7 : 66,7 : 60,8 : 65,9$$

L'adsorption des ions, elle non plus, n'est pas en état d'expliquer les résultats de nos mesures ; il aurait dû s'ensuivre que l'ion I′, comme étant le plus lourd, devrait être adsorbé le plus fortement et par conséquent agir le plus énergiquement ; et pourtant c'est l'ion Cl′ qui précipite le mieux le colloïde. Nous expliquons ce phénomène par la théorie (3). Une partie du peptisateur s'attache à la particule colloïdale et l'autre reste en liberté suivant une équation de l'équilibre :

$$[12Fe^2O^3 . xH^2O]FeCl^3 \rightleftarrows [12Fe^2O^3 . xH^2O] + FeCl^3$$

Il se produit alors une ionisation partielle de ces composés et leur hydrolyse. Plus la quantité de $FeCl^3$ combiné aux particules colloïdales est grande, pins l'équilibre s'est déplacé vers la gauche

(1) H. Freundlich, *Zeit. phys. Ch.*, 1903, t. 44, p. 129.

et le colloïde devient plus stable. Par l'addition des sels étrangers le peptisateur $FeCl^3$: 1° se *transforme* en un autre sel, par ex. en $FeBr^3$, $Fe(NO^3)^3$, etc. (1), ce qui provoque un déplacement de l'équilibre et, en même temps, le changement de la vitesse de coagulation; ainsi que 2° *forme* avec le sel additionné des composés doubles. Walden (1) isola d'une solution aqueuse de KCl et $FeCl^3$ un sel double $K^2FeCl^5.H^2O$; il n'y a pas de doute qu'un composé pareil se forme dans notre solution colloïdale lors de l'addition de KCl; la quantité du peptisateur diminue et le colloïde se précipite plus facilement. Par contre les bromures doubles se forment plus difficilement, l'ion Br′ devrait agir plus lentement sur le colloïde que celui de Cl′; ceci est bien d'accord avec nos mesures.

L'addition de suifocyanure ou d'acétate de potassium transforme le $FeCl^3$ en sulfocyanure, respectivement en acétate ferriques, qui, en tant que sels d'acides faibles et de base faible subissent rapidement l'effet de l'hydrolyse : *le peptisateur est détruit alors* et le colloïde se précipite instantanément; le même effet est produit par l'oxalate de potassium qui détruit le peptisateur, en faisant déposer un précipité d'oxalate ferrique.

Mesures avec les cations. — Les particules de l'hydrate ferrique sont chargées positivement. On connaît dans la littérature chimique (2) des faits, que des ions à charge identique à celle de la particule colloïdale ont eux aussi une influence sur la vitesse de coagulation; ce sera le cas ici pour des cations

Nous avons effectué des mesures avec des chlorures des métaux mono- et bivalents, et notamment : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NH^4Cl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, $SrCl^2$ et $BaCl^2$. La solution colloïdale de l'hydrate ferrique était pour cette fois un peu différente de celle qui a été employée pour les mesures précédentes et contenait dans un litre : 1^gr,625 Fe, c'est-à-dire 0,0226 grammes-atome et 0^gr,1905 Cl ou 0,00537 grammes-atome, ce qui correspondrait à un rapport atomique de Fe : Cl = 421 : 1.

D'une série des mesures nous ne citerons en entier que les suivantes : celle avec une solution 0,35 norm. de LiCl (tableau 4) et avec 0,35 $n/2$ de $BaCl^2$ (tableau 5); nous exposerons dans le tableau 6 les valeurs moyennes du coefficient $K \times 10^3$ pour les autres cations, cités ci-dessus. Nous apercevons dans ce dernier tableau que les cations influencent la vitesse de coagulation de l'hydrate ferrique. Le chlorure de sodium précipite deux fois, le chlorure de rubidium trois fois et le chlorure de cæsium de beaucoup plus vite que le KCl. Il n'y a que le KCl et le NH^4Cl qui précipitent avec la même vitesse, ayant, comme nous le savons, des propriétés chimiques très rapprochées. Nous obtenons ainsi

(1) La décomposition de FeI^3 en FeI^2 et I marche en présence des concentrations minimales de $FeCl^3$ libre, avec une vitesse inappréciable; s'il en était autrement, l'iode libre aurait causé un assombrissement du liquide et une augmentation exagérée de l'angle α, ce qui entraînerait une hausse de K. Nous apercevons pourtant dans le tableau 2 une bonne constance de ce coefficient.

(2) *Zeit. an. u. allg. Ch.*, 1894, t. 7, p. 331.

TABLEAU 4. — 10 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. LiCl 0,35 *n*.

t min.	α^0	K × 10^3
0..........	52,0	»
2..........	55,2	32,0
3..........	57,2	32,3
4..........	58,9	31,2
5..........	60,8	31,6
6..........	62,8	32,6
7..........	64,2	31,1
8..........	66,0	32,1
9..........	67,1	31,0
10..........	69,2	32,7
11..........	70,6	32,7
12..........	71,4	31,4
		31,9

TABLEAU 5. — 10 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. 1/2 $BaCl^2$ 0,35 *n*.

t min.	α^0	K × 10^3
0..........	50,0	»
12..........	54,4	5,80
18..........	56,5	5,74
24..........	58,5	5,69
30..........	60,6	5,78
36..........	62,6	5,83
42..........	64,4	5,81
48..........	66,2	5,84
		5,78

TABLEAU 6. — Des moyennes du coefficient K × 10^3.

Electrolytes	Normalités		K × 10^3 I	K × 10^3 II
LiCl..................	0,35	—	31,90	31,60
NaCl..................	0,35	—	28,92	28,71
KCl..................	0,35	—	14,75	14,82
NH^4Cl..............	0,35	—	14,30	14,43
RbCl..................	—	0,141	53,1	51,6
CSCl..................	—	0,141	Instantanément	
1/2 $MgCl^2$...........	0,35	—	5,80	5,75
1/2 $CaCl^2$...........	0,35	—	3,76	3,69
1/2 $SrCl^2$...........	0,35	—	3,20	3,18
1/2 $BaCl^2$...........	0,35	—	5,78	5,06

une série avec un minimum au milieu :

$$Li^{\cdot} > Na^{\cdot} > \begin{matrix} K^{\cdot} \\ NH^{4\cdot} \end{matrix} < Rb^{\cdot} < CS^{\cdot}$$

Nous ne pouvons pas attribuer ces résultats à une cause *unique*;

nous sommes obligés d'en reconnaître deux. La première, sans aucun doute, est due à l'adsorption d'ions : plus ceux-ci sont lourds plus leur adsorption sera grande; elle augmentera la quantité des charges positives sur la particule colloïdale de l'hydrate ferrique et la stabilisera en conséquence; la vitesse de coagulation ira en diminuant à partir de Li jusqu'au Cs. La seconde cause c'est l'*action du sel sur le peptisateur*. Walden (1) obtint des composés doubles bien définis du $FeCl^3$ avec les chlorures de Cs, Rb, K et NH^4; avec le CsCl il y en a même trois : Cs^3FeCl^6, $Cs^2FeCl^5 . H^2O$ et $CsFeCl^4 . 1{,}5H^2O$; avec le chlorure de rubidium il n'y en a qu'un seul $Rb^2FeCl^5 . H^2O$ et de même avec le KCl et le NH^4Cl. Le chlorure de sodium et de lithium ne donnent point des composés doubles. La formation de ces sels fixe le peptisateur et diminue la stabilité du colloïde. C'est donc le CsCl qui devrait agir le plus énergiquement, car à la propriété citée s'ajouterait encore l'action de l'anion trivalent de son composé double : $Cs^3[FeCl^6]$. Voilà pourquoi l'addition du CsCl provoque une coagulation immédiate. La vitesse de cette coagulation devrait diminuer en passant de $Cs^{\cdot}$ jusqu'au $Li^{\cdot}$. En premier lieu, à cause de l'adsorption, la vitesse de coagulation diminue de $Li^{\cdot}$ à $Cs^{\cdot}$, en second lieu — dans la direction inverse — de $Cs^{\cdot}$ à $Li^{\cdot}$; ces deux causes doivent alors donner un minimum de vitesse, ce que nous avons réellement trouvé pour les ions $K^{\cdot}$ et $NH^{4\cdot}$.

Le même phénomène se répète aussi pour les ions bivalents, seulement dans un degré plus faible (voir tableau 6); le minimum revient pour le $Sr^{\cdot\cdot}$:

$$Mg^{\cdot\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} < Ba^{\cdot\cdot}$$

L'explication en est la même.

Le coefficient K pour les cations monovalents est toujours plus grand que celui des cations bivalents, et ceci à cause du pouvoir *peptisant* plus grand de ces derniers; c'est un fait bien connu, que pour peptiser le $Fe(OH)^3$ on peut se servir non seulement de $FeCl^3$, mais aussi de $AlCl^3$, $CrCl^3$ et, en général, de sels des métaux *trivalents*; il n'y aurait donc pas de raison de douter, que les chlorures des métaux bivalents puissent agir dans le même sens quoique plus faiblement que $FeCl^3$.

Nous concluons de l'ensemble du travail cité, que :

1° Dans la coagulation des colloïdes une importance assez grande doit être attribuée à la réaction entre le peptisateur et le sel additionné, à la suite de quoi le peptisateur est transformé ou détruit, provoquant en conséquence un changement de la stabilité du colloïde;

2° Il ne faut guère identifier la réaction entre le sel additionné et le peptisateur avec l'adsorption, car cette réaction est basée sur un échange chimique des plus ordinaires ainsi que sur la formation des composés doubles, et on n'a pas besoin d'invoquer l'adsorption pour l'expliquer.

(Varsovie, Université, Institut de Chimie minérale.)

(1) *Loc. cit.*

N° 125. — La constante ébullioscopique et la constante capillaire de Poisson ; par M. Nicolas de KOLOSSOWSKY.

(16.7.1926.)

Dans un mémoire publié tout récemment (1), j'ai montré que la constante ébullioscopique E d'un liquide non associé peut être calculée assez exactement au moyen de la formule suivante :

$$E = 0{,}000095\ MT \qquad (1)$$

M étant le poids moléculaire et T la température absolue d'ébullition.

D'autre part, d'après la règle de Trouton on a :

$$\frac{M\rho}{T} = \text{const.} = 21$$

ou ρ représente la chaleur latente de vaporisation à la température T. Par conséquent :

$$E = \frac{0{,}000095}{21} M^2 \rho \qquad (2)$$

Enfin dans un mémoire qui vient de paraître dans la *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2), j'ai établi une formule, selon laquelle :

$$\frac{\rho}{a^2} = \text{const.} = 18 \qquad (3)$$

a^2 étant la constante capillaire de Poisson. En combinant les formules (2) et (3), nous obtenons :

$$E = 0{,}0000814\ M^2 a^2$$

ou bien :

$$\frac{M^2 a^2}{E} = \text{const.} = 1{,}23 \times 10^4 \qquad (4)$$

En effet nous avons par exemple les données suivantes : (Voir tableau page 1329.)

Ainsi l'expérience confirme en général la formule théorique (1), mais dans certains cas les écarts peuvent atteindre jusqu'à ± 10 0/0 environ.

En remplaçant a^2 dans la formule (4) par sa valeur :

$$a^2 = \frac{2\sigma}{gd}$$

nous obtenons aussi la formule suivante :

$$\frac{M^2 \sigma}{E\,.\,d} = \text{const.} = 6 \times 10^4 \qquad (5)$$

(1) N. de Kolossowsky. *Journ. chim. phys.*, 1926, t. **23**, p. 353.
(2) 1926, *Band* 155, p. 351.

Substance	M	T	a^2	E	$\frac{M^2 a^2}{E} \cdot 10^{-4}$	Moyenne
Acetate d'éthyle........	88	349	4,11	2,61	1,22	1,18
—	»	»	»	2,79	1,14	
Bromure d'éthylène... .	188	403	2,51	6,32	1,40	1,39
—	»	»	»	6,43	1,38	
Chloroforme............	119	334	3,11	3,66	1,20	1,17
—	»	»	»	3,88	1,14	
Benzène...............	78	353	5,10	2,57	1,21	1,18
—	»	»	»	2,73	1,14	
Éther éthylique.........	74	308	4,34	2,10	1,13	1,13
Iodure d'éthyle.........	156	345	2,57	5,01	1,25	1,25
Cymène...............	134	446	3,67	5,34	1,30	1,30
Benzonitrile............	103	464	4,74	3,65	1,38	1,38
Sulfure de carbone	76	319	4,90	2,37	1,19	1,19
Tétrachlorure de carbone	154	352	2,60	4,84	1,27	1,27
			Moyenne	....		1,24

qui doit pour simple raison arithmétique être également vérifiée par l'expérience; ainsi par exemple pour le benzène, en posant:

$$\sigma = 20,28 \ \frac{\text{dyn.}}{\text{cm.}} \ \text{(tension superficielle)}$$

$$E = 2,57 \ \text{(constante ébullioscopique)}$$

$$d_4^{80,3} = 0,813 \ \text{(densité du liquide à la température d'ébullition)}$$

nous obtenons en effet :

$$\frac{(78)^2 \times 20,28}{2,57 \times 0,813} = 6 \times 10^4$$

(Cabinet de thermodynamique chimique de l'Université, Leningrad).

N° 126. — Considérations générales sur l'obtention ou la saponification des éthers-sels par la méthode distillatoire. 1er mémoire; par MM. L. GAY, P. MION et M. AUMÉRAS.

(3.5.1926.)

Historique.

Pendant longtemps, les diverses méthodes de préparation des éthers-sels ont consisté à réaliser l'éthérification en empêchant la réaction inverse, de saponification, de se produire, soit en se plaçant dans des conditions telles qu'il n'y ait pas formation d'eau

(action sur un alcool d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide), soit en absorbant l'eau, au fur et à mesure de sa formation, par un déshydratant approprié : en particulier, en effectuant l'éthérification en présence d'une quantité relativement grande d'acides sulfurique ou chlorhydrique.

Toutefois, dès 1905, Wide (1) reprenant un travail de Markownikow (relatif à la préparation rapide et continue des éthers-sels) *distillait* un mélange d'alcool, et d'acide auquel il avait ajouté *de petites quantités d'eau et d'acide sulfurique;* avec l'alcool éthylique et l'acide acétique, il obtenait, à la distillation, un mélange passant à 70° formé d'acétate d'éthyle ayant entraîné de petites quantités d'eau et d'alcool. Wide annonçait que ce mode de préparation pouvait s'appliquer à d'autres éthers.

Plus tard, H. Wuyts et R. Bailleux (2) publiaient un mémoire « sur la préparation d'éthers-sels par *distillation* d'un mélange d'acide organique et d'alcool »; les auteurs étudiaient l'éthérification des alcools méthylique, éthylique, isobutylique et isoamylique par les acides formique, acétique, lactique et tartrique; ils montraient que l'addition d'un catalyseur (en l'espèce l'acide paratoluène-sulfonique) augmente notablement le rendement surtout pour les deux premiers acides. Enfin Senderens et Aboulenc (3) établissaient une méthode générale de préparation catalytique des éthers-sels par action directe de l'acide sur l'alcool, en milieu liquide, en présence de *faibles quantités* d'un catalyseur : acide sulfurique, sulfate d'alumine, etc.

Ils montraient que, d'une façon générale, l'introduction dans le mélange de 1 à 3 0/0 d'acide sulfurique est suffisante (4) lorsque l'acide organique employé appartient à la série grasse ou bien est tel que le groupement fonctionnel acide ne soit pas fixé directement sur le noyau benzénique (5); au contraire des quantités plus importantes d'acide sulfurique (15 0/0 au minimum) sont nécessaires lorsque l'acide employé est tel que le groupement fonctionnel acide soit fixé directement sur le noyau benzénique (6); dans ce dernier cas, on revient à la méthode classique d'obtention des éthers-sels, l'acide sulfurique agissant surtout comme déshydratant.

Senderens et Aboulenc opèrent de deux façons différentes suivant que l'éther-sel obtenu est plus volatil ou moins volatil que l'eau.

Dans le premier cas (7), le ballon dans lequel s'effectue l'éthérification (8) est muni d'un *tube de Vigreux* suivi d'un *réfrigérant*

(1) *J. Amer. Ch. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 1656.
(2) *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1910, t. **29**, p. 55.
(3) *C. R.*, t. **152**, 1911, p. 1671, 1885; t. **153**, 1911, p. 881; t. **155**, 1912, p. 168, 1254, t. **158**, 1914, p. 581.
(4) C'est d'ailleurs la proportion d'acide qui donne les meilleurs résultats.
(5) Acide phénylacétique, par exemple.
(6) Acides benzoïque, toluique, phtalique, etc.
(7) Formiates, acétates de méthyle et d'éthyle, par exemple.
(8) L'alcool et l'acide sont mélangés en proportions équimoléculaires.

descendant dans lequel les vapeurs *rectifiées*, constituées, en très majeure partie, par l'éther-sel (1), sont condensées.

Dans le second cas (2), le ballon opératoire est muni d'un *réfrigérant ascendant* et le mélange est porté à l'ébullition, pendant plusicurs heures; lorsque l'opération est terminée, l'éther formé est extrait du mélange obtenu par les méthodes habituelles (3).

Enfin, dans le cas où l'alcool à éthériller est un cyclohexanol on ne peut opérer à la température d'ébullition du mélange, l'acide sulfurique, en effet, agit, à cette température, comme catalyseur de déshydratation (4) en même temps que d'éthérifieation, on obtient donc un mélange d'éther et de carbure.

Senderens et Aboulenc opèrent, alors, à température suffisamment basse pour que l'acide sulfurique soit déjà catalyseur d'éthérification et pas encore de déshydratation (5) : avec l'acide formique (6) l'éthérification est instantanée dès la température ordinaire (le mélange se sépare en deux couches); avec les autres acides, on opère à 100-110°.

Bodroux (7) opère selon les deux modes indiqués par Senderens et Aboulenc; toutefois il produit l'éthérification *en présence d'un excès d'eau* : il introduit dans le mélange initial de l'acide sulfurique *étendu* (à 1 et à 10 0/0 en volume).

Il produit ainsi l'acétate d'éthyle soit en *rectifiant* et condensant les vapeurs émises (8), soit en opérant avec un réfrigérant ascendant (9).

Il prépare encore, par rectification et condensation des vapeurs émises, les divers formiates (10) ainsi que les divers bromures (11).

(1) Avec les acides et les alcools gras saturés le rendement est voisin de 85 0/0.

(2) Phénylacétates et éthers d'acides bibasiques (l'alcool est alors en excès dans le mélange initial), triacétate de glycérine (l'acide est alors en excès).

(3) Lavages à l'eau pure et carbonatée, etc.

(4) Sanderens et Aboulenc (*C. R.*, 1912, t. **154**, p. 777, et 1168) ont étudié la déshydratation catalytique, en milieu liquide, des alcools gras et des cyclohexanols en présence de 1 à 3 0/0 d'acide sulfurique, le mode opératoire est le même que le premier mode décrit antérieurement; les cyclohexanols et les alcools gras tertiaires sont tous déshydratés à l'état de carbures, les alcools secondaires ne le sont qu'à partir du terme en C^5, les alcools primaires, à partir du terme en C^n.

(5) On opère en présence d'un excès d'acide organique, ainsi l'éthérification est favorisée sans que la déshydratation le soit.

(6) Formiates de cyclohexanol et de méthylcyclohexanols.

(7) *C. R.*, t. **156**, 1913, p. 1079; t. **157**, 1913, p. 938; t. **160**, 1915, p. 204.

(8) L'éther-sel passe à 71°; la distillation est arrêtée quand la température de la vapeur atteint 85°.

(9) L'éther-sel insoluble (cette insolubilité est favorisée par l'excès d'eau) se sépare dans le ballon opératoire.

(10) Toujours en présence d'un excès d'eau; ici, il est inutile d'ajouter de l'acide sulfurique.

(11) Par action sur l'alcool de la solution d'acide bromhydrique correspondant au maximum (126°) du point d'ébullition; le rendement est grandement augmenté quand on opère avec une solution d'acides bromhydrique et sulfurique.

Taboury (1) prépare les bromures alcooliques par une méthode analogue, il produit l'acide bromhydrique au sein même de l'alcool par action du brome sur la naphtaline.

But de la présente étude.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'examiner, du point de vue physico-chimique, le problème général de la distillation et de la rectification d'un mélange d'alcool, d'acide, d'éther et d'eau en réaction mutuelle, dans la phase liquide initiale (2), puis d'en déduire une méthode générale, soit de préparation des éthers-sels, soit de leur saponification par distillation et rectification des vapeurs émises, applicable aussi bien, comme l'ont établi (3) Senderens et Aboulenc, aux éthers-sels plus volatils que l'eau qu'à ceux dont la volatilité est moindre.

Considérons la réaction d'équilibre chimique :

$$RCO^2H + R'OH \rightleftarrows RCO^2R' + H^2O$$

Nous pouvons appliquer à cette réaction la règle générale énoncée par Berthollet dans le cas des actions réciproques des acides, des bases et des sels et applicable à toutes les réactions chimiques limitées par la réaction inverse.

La réaction s'effectue dans le sens de la production du corps qui s'élimine *et elle est* complète.

Cette élimination peut s'effectuer soit par vaporisation, c'est le cas du premier mode d'obtention des éthers-sels par la méthode de Senderens et Aboulenc, soit par insolubilisation, c'est ce qui se produit dans la préparation de l'acétate d'éthyle effectuée par Bodroux dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant en présence d'acide sulfurique étendu : l'eau ajoutée favorise la séparation de l'éther-sel formé; c'est encore ce qui se produit dans la méthode de préparation des oxalates neutres de méthyle et d'éthyle de Cotelle et Wahl (4) : ces auteurs opèrent en solution benzénique (5); ici, c'est l'eau qui se sépare, par insolubilisation, au fur et à mesure de sa formation.

Dans cette étude, nous ne considérerons que le cas où l'*un* ou *plusieurs* des corps réagissant sont éliminés de la phase liquide initiale par distillation et rectification.

Nous admettrons que les corps ne réagissent chimiquement entre eux que dans la phase liquide initiale (cette réaction étant, en général, accélérée par la présence d'une petite quantité d'un agent catalyseur : l'acide sulfurique); ils ne réagissent *pratiquement* pas ni dans les vapeurs qui s'élèvent dans la colonne de rectification, ni dans les liquides de rétrogradation qui s'écoulent dans cette

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 9, p. 124.
(2) Réaction mutuelle favorisée, en général, par la présence d'un corps catalyseur (quelques pour cent d'acide sulfurique, par exemple).
(3) Pour l'éthérification.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 304.
(5) En présence d'acide sulfurique.

colonne : en effet, d'une part, la durée de séjour, dans la colonne de rectification, de ces vapeurs et de ces liquides est, toujours, courte, et, d'autre part, l'agent catalyseur, étant, pratiquement, non volatil, reste localisé dans la phase liquide initiale.

Représentation graphique.

La représentation graphique de la composition *réelle* d'un mélange *quaternaire* (d'alcool, d'acide, d'éther-sel et d'eau) nécessite l'emploi d'un diagramme tracé *dans l'espace* (1). Toutefois, si l'agent catalyseur est suffisamment actif pour qu'à chaque instant l'équilibre chimique entre les réactions inverses d'éthérification et de saponification soit pratiquement réalisé, nous pourrons représenter graphiquement la composition *brute* du mélange considéré à l'aide d'un diagramme tracé *dans le plan.*

Par exemple, aux quatre sommets d'un *carré* (*fig.* 1) nous place-

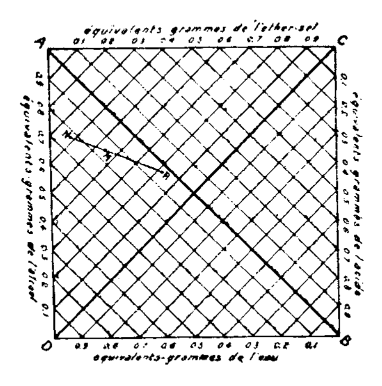


Fig. 1.

rons des masses proportionnelles aux nombres d'*équivalents-grammes* (2) des divers constituants, alcool, acide, éther-sel et eau (3) introduits dans le mélange. Alors, le point représentatif, M, de la composition *brute* du mélange considéré sera, par définition, situé au centre de gravité de ces quatre masses.

Les règles de la composition des forces parallèles s'appliquent à l'étude de ce graphique *quadrangulaire* de la même façon qu'elles s'appliquent à l'étude du graphique *triangulaire* d'un mélange *ternaire.*

En particulier si d'un mélange de composition *brute* M, on

(1) Ce sera, par exemple, le *tétraèdre* régulier classique.

(2) Nous désignerons sous ce nom, un poids, en grammes, du constituant considéré égal au quotient de son poids moléculaire par le nombre de fois la fonction alcool, acide ou éther-sel que représente cette molécule; l'équivalent-gramme de l'eau est 18 grammes.

(3) L'alcool et l'acide correspondent aux deux extrémités (A et B) d'une même diagonale; l'éther-sel et l'eau, aux deux extrémités (C et D) de l'autre diagonale.

extrait un mélauge de composition *brute* N, le point représentatif, R, de la composition *brute* du mélange résiduel est nécessairement situé sur la droite NM prolongée et au delà du point M.

Remarquons qu'ici, il n'est pas nécessaire que l'équilibre chimique soit réalisé entre les constituants du mélange extrait (1). Toutefois, nous ne devons considérer, dans la détermination du point N, que la composition *brute* du mélange extrait (2).

Mais si les propriétés de la phase *liquide initiale* (3) sont bien déterminées quand sa composition *brute* est connue, celles des vapeurs qui s'élèvent et des liquides qui s'écoulent dans la colonne de rectification sont fonctions de leurs compositions *réelles* (4).

Il en résulte que, lorsque nous examinerons ce qu'il advient de la vapeur émise par la phase liquide initiale, quand nous étudierons le fonctionnement de la colonne de rectification, *nous ne pourrons continuer à nous servir du graphique* quadrangulaire, *nous devrons employer la représentation graphique* dans l'espace, *le* tétraèdre *classique de référence.*

Rectification.

Dans les raisonnements qui vont suivre nous distinguerons entre les termes *minimum* ou *maximum* de la température de rosée (ou d'ébullition) et température *minima* ou *maxima* de rosée (ou d'ébullition.

La première appellation s'applique à des *mélanges* et correspond à de véritables *points de Gibbs* La seconde, plus générale, s'applique à tout *corps pur ou mélange* dont la composition est telle que tout autre mélange de composition *voisine* de celle considérée présente une température de rosée (ou d'ébullition) supérieure (5) ou inférieure (6) à celle du corps pur ou mélange considéré.

D'ailleurs, dans l'un et l'autre cas, les températures minima (ou maxima) de rosée et d'ébullition se confondent et les deux phases, liquide et vapeur, en équilibre, ont même composition.

D'une façon générale, la composition de la vapeur qui sort de la colonne de rectification *tend* vers celle ou une de celles qui correspond à une température minima de rosée.

Si la colonne de rectification est suffisamment puissante et si la rétrogradation des liquides est assez intense (7) la composition de cette vapeur se confondra, *pratiquement*, avec celle qui correspond à la température *minima* considérée.

(1) Nous avons admis que les constituants ne réagissent pratiquement pas dans la colonne de rectification.

(2) Celle qui résulterait de l'établissement de l'équilibre chimique dans ce mélange.

(3) Celle dans laquelle, grâce à la présence du catalyseur, l'équibre chimique est pratiquement réalisé.

(4) En effet, nous avons admis que, dans cette colonne, les constituants de ces diverses phases ne réagissent pas les uns sur les autres.

(5) S'il y a température *minima*.

(6) S'il y a température *maxima*.

(7) Si la réfrigération est suffisante.

Cela se produira quel que soit *le mode de fonctionnement de la colonne de rectification*, que cette rectification soit l'effet d'une *condensation simple*, avec réfrigération tout le long de la colonne et élimination des liquides (1) au fur et à mesure de leur condensation, sans qu'ils puissent réagir, ultérieurement, sur les vapeurs; ou bien que cette rectification soit l'effet d'une réfrigération *localisée tout entière dans le haut de l'appareil* (2) le contact entre les vapeurs qui s'élèvent et les liquides qui rétrogradent étant aussi efficace que possible (3); ou bien enfin que la colonne de rectification fonctionne suivant un mode intermédiaire entre ces deux modes extrêmes (4).

Nous ne nous étendrons pas sur l'étude de ces divers modes qui, d'ailleurs, a déjà été faite par l'un de nous (5).

Deux cas sont à considérer suivant que les mélanges des constituants *ne réagissant pas chimiquement* entre eux présentent *une seule* ou *plusieurs* températures minima de rosée (ou d'ébullition).

Les mélanges des constituants présentent *une seule* température minima de rosée.

Alors, *quelle que soit la composition de la vapeur émise par la phase liquide initiale*, quelle que soit la composition de cette phase liquide, *la composition du* distillat *recueilli dans le premier stade de la distillation reste* constante, *si la colonne de rectification est suffisamment puissante et si la rétrogradation des liquides est assez intense.*

Étude de la courbe de distillation

Soit (*fig.* 2) N_1 le point représentatif de la composition *brute* de ce distillat (6), M le point représentatif de la composition *brute* du mélange liquide introduit initialement dans l'appareil. Au fur et à mesure que le distillat N_1 est éliminé, le point représentatif du résidu liquide se déplace sur la droite N_1M prolongée dans le sens qui s'éloigne du point N_1.

Dans le cas *théorique* où la puissance de la colonne resterait suffisante pour que la composition du distillat resta celle qui correspond à la température *minima* de rosée, même lorsque la vapeur émise par la phase liquide initiale ne contient plus que des traces de l'un des constituants de ce distillat, le point représentatif du résidu arriverait à atteindre le point R_1 intersection de la droite N_1M prolongée avec le côté BC du carré.

Alors ce résidu serait constitué par un mélange *binaire*, ici d'acide et d'éther-sel, la distillation s'arrêtant.

(1) Et retour de ces liquides dans l'appareil distillatoire.

(2) Par l'intermédiaire d'un condensateur à reflux.

(3) C'est le cas des colonnes à plateaux industrielles, et, pour les appareils de laboratoires, des colonnes Robert et, à un degré moindre, des colonnes Dupont.

(4) C'est le cas de la plupart des colonnes rectificatrices de laboratoire : appareils à boules, colonnes de Liebig, de Lebel, de Vigreux, etc.

(5) *Chimie et Industrie* : 1920-21-22-23-26.

(6) Celle qu'il aurait si l'équilibre chimique y était établi.

Si, alors, on augmentait l'intensité du chauffage ou bien on diminuait l'intensité de la réfrigération pour forcer la distillation à reprendre, on serait dans le cas classique d'un mélange *binaire* de constituants ne réagissant pas, chimiquement, entre eux.

Par suite, si la puissance de la colonne de rectification restait suffisante, quelle que soit la composition de la vapeur émise, la marche de la distillation s'effectuerait suivant *trois* paliers (1) de la

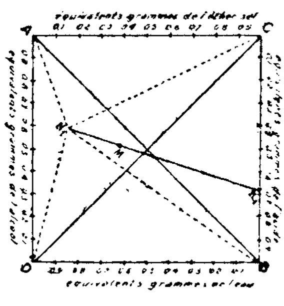


Fig. 2.

température indiquée par le thermomètre plongé dans les vapeurs ayant subi la rectification.

En fait, la puissance de la colonne de rectification devient, nécessairement, insuffisante chaque fois que la vapeur émise s'appauvrit trop considérablement en l'un des constituants du distillat recueilli. Par suite, la courbe de distillation obtenue donnant, en fonction de la quantité recueillie, la température des vapeurs qui ont subi la rectification, ne sera pas constituée par des paliers réunis par des verticales (2) : entre chaque palier nous constaterons, seulement, une élévation rapide de la température (3).

Pendant tout le temps que la température *s'élève*, la composition du distillat *varie* depuis celle qui correspond au palier inférieur, jusqu'à celle qui correspond au palier vers lequel on tend. Aucune règle simple ne peut être établie, *à priori*, pour la composition *globale* du distillat recueilli pendant cet intervalle de temps (4).

Enfin, nous remarquerons qu'en ce qui concerne la portion de la courbe de distillation réunissant les deux premiers paliers, la durée de l'intervalle de temps qui lui correspond, et, par suite, l'inclinaison de la courbe, dépend, non seulement de la puissance de la

(1) Correspondant aux passages successifs de trois distillats de compositions, respectivement, constantes.

(2) Correspondant à une brusque élévation de la température, chaque fois que la composition du distillat subit, elle-même, une brusque variation.

(3) D'autant plus rapide que la puissance de la colonne rectificatrice est plus grande.

(4) Cela ne veut pas dire que les règles de la Chimie Physique ne puissent nous permettre de résoudre un tel problème ; toutefois l'intérêt de sa résolution est minime et trop peu en rapport avec la difficulté que présenterait cette résolution.

colonne de rectification, mais, encore, *de l'activité de l'agent catalyseur*.

En effet, si, contrairement à notre hypothèse du début l'activité de l'agent catalyseur est insuffisante pour qu'à chaque instant, l'équilibre chimique soit, pratiquement, réalisé dans la phase liquide initiale, il nous faudra, dans l'étude de la marche de la distillation, nous servir, pour représenter les compositions des divers mélanges, du tétraèdre classique, *dans l'espace* (*fig.* 3).

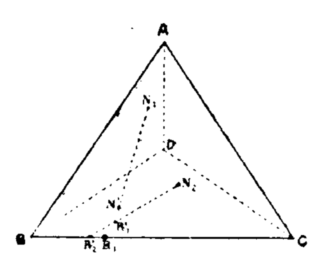


Fig. 3.

Soit, alors, N_1, le point représentatif, dans le tétraèdre, de la composition du mélange qui représente la température *minima* de rosée et, M′, le point représentatif de la composition de la phase liquide initiale au moment où cette phase liquide arrive à une composition telle que l'activité de l'agent catalyseur soit insuffisante à maintenir, pratiquement, l'équilibre chimique (1).

a) Admettons, momentanément, qu'au moment où la phase liquide initiale atteint la composition représentée par le point M′, l'activité de l'agent catalyseur devienne nulle. Alors, le *premier* résidu, atteint au *premier* arrêt de la distillation, correspondrait, si la puissance de la colonne de rectification restait suffisante, au point R'_1, intersection de la droite N_1M' prolongée avec l'*une* des surfaces du tétraèdre (ici, la surface BCD). Ce *premier* résidu serait donc constitué par un mélange *ternaire* (2) (formé, ici, des constituants B, C et D).

Ensuite, un chauffage plus intense ou une réfrigération moins accentuée permettant une reprise de la distillation, le *deuxième* distillat recueilli serait celui qui correspond à la température *minima* de rosée des mélanges *ternaires* représentés par la surface du tétraèdre traversée par le prolongement de la droite N_1M' (ici des mélanges des constituants B, C et D).

Soit N_2 le point représentatif de la composition de ce nouveau distillat; alors, durant ce deuxième stade de la distillation, le point représentatif de la composition de la phase liquide initiale, se déplacerait, *sur la surface considérée du tétraèdre* selon le prolongement, au delà de R'_1, de la droite $N_2R'_1$ et le *deuxième* résidu,

(1) Si l'agent catalyseur est assez actif, le point M′ est situé dans le voisinage du point R_1 (*fig.* 2 et 3).

(2) Et non plus *binaire*, comme dans l'hypothèse où l'équilibre chimique est, toujours, pratiquement réalisé.

atteint au *deuxième* arrêt de la distillation correspondrait (1) au point R'_2. Ce *deuxième* résidu serait constitué par un mélange *binaire* (ici, des constituants B et C) et nous reviendrions finale ment au cas traité dans notre première hypothèse.

b) Si, maintenant, nous supposons qu'au moment où la phase liquide initiale atteint la composition représentée par le point M', l'activité du catalyseur reste appréciable (2), nous aurons une superposition de deux effets antagonistes : l'élimination du distillat N_1 tendant à amener la phase liquide à la composition qui correspond au résidu R'_1 et, par suite, à l'*obtention d'un distillat* N_2 ; la production d'une réaction chimique entre les trois constituants résiduels B, C et D qui tend à régénérer le constituant A disparu, à rejeter le point représentatif de la composition de la phase liquide initiale à l'intérieur du tétraèdre et, par suite, à l'*obtention du distillat* N_1.

Ces deux tendances antagonistes à l'*obtention de deux distillats* différents amèneront donc une *élévation* progressive *de la température* des vapeurs qui sortent de l'appareil de rectification (3), sans, toutefois, que la seconde tendance puisse arriver (4) à l'emporter définitivement sur la première.

Ce phénomène se poursuivra jusqu'au moment où le point représentatif de la composition du résidu arrivant dans le voisinage immédiat de l'arête BC du tétraèdre, une nouvelle tendance se manifeste à la production du distillat qui correspond à la température *minima* de rosée des mélanges *binaires* de B et de C.

En résumé, nous voyons que, si l'activité de l'agent catalyseur reste appréciable, nous passerons du palier de température qui correspond à la température minima de rosée des mélanges *quaternaires* au palier qui correspond à la température minima de rosée des mélanges binaires (ici, de B et de C), *sans pouvoir observer le palier intermédiaire* qui correspondrait à la température minima de rosée des mélanges *ternaires* (ici, de B, C et D).

Le seul effet de l'insuffisance du catalyseur à maintenir, pratiquement, l'équilibre chimique se réduit donc à une cessation *prématurée* du premier palier de température, *à un accroissement de la durée de l'intervalle de temps qui correspond au passage du* premier *au* deuxième *palier de température.*

Toutes choses égales d'ailleurs, *cet intervalle de temps sera d'autant plus court, la courbe de distillation. entre les deux premiers paliers, sera plus rapidement ascendante, que l'action du catalyseur sera plus puissante ; en particulier, que la quantité d'acide sulfurique employée sera plus grande.*

Nous verrons, ultérieurement, que l'expérience montre que quelques centièmes d'acide sulfurique sont largement suffisants pour

(1) Si la puissance de la colonne de rectification restait suffisante.

(2) Tout en étant insuffisante pour maintenir, pratiquement, l'équilibre chimique.

(3) Au fur et à mesure que la distillation se poursuit, la tendance à l'obtention du distillat N_2 s'accroît au détriment de la tendance à l'obtention du distillat N_1.

(4) Si l'activité de catalyseur reste appréciable.

que tout se passe comme si l'équilibre chimique était, pratiquement, réalisé, à chaque instant, dans la phase liquide initiale.

Ethérification et saponification.

Cinq cas sont à considérer suivant que le *premier* distillat, correspondant à la température *minima* de rosée est constitué :

a) Par l'éther-sel, par l'eau ou par un mélange de ces deux constituants pratiquement exempt des deux autres : alcool et acide.

b) Par l'alcool, par l'acide ou par un mélange de ces deux constituants pratiquement exempt des deux autres.

c) Par un mélange d'alcool et d'éther-sel, d'éther-sel et d'acide, d'acide et d'eau ou d'eau et d'alcool.

d) Par un mélange ternaire.

e) Par un mélange quaternaire.

Premier cas. — Si le *premier* distillat est constitué par l'éther-sel, par l'eau ou par un mélange de ces deux corps, le point représentatif, N_1, de la composition de ce distillat est situé sur la diagonale CD (*fig.* 4) (1). En particulier, ce point représentatif, N_1, se

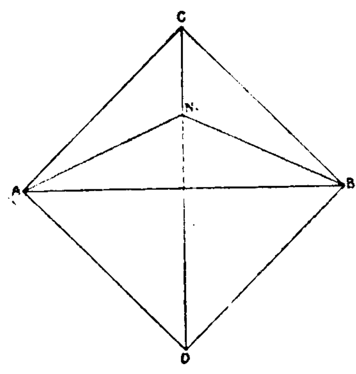


Fig. 4.

confond, pratiquement, avec l'un des sommets C ou D, si la température *minima* de rosée correspond soit à l'éther-sel pur, soit à l'eau pure.

Si, dans la phase liquide initiale, l'alcool et l'acide sont introduits dans le rapport de poids de leurs équivalents respectifs (alors, le point représentatif, M, de la composition de cette phase est situé sur la droite CD, quelles que soient les quantités d'eau introduites soit avec l'alcool, soit avec l'acide), le résidu, R_1, de la *première* distillation est constitué soit par l'eau soit par l'éther-sel, suivant que le point M est situé, sur le graphique au-dessous ou au-dessus du point N_1 (2).

(1) Remarquons qu'un mélange dont le point représentatif est situé sur cette diagonale peut être constitué par un mélange quaternaire; nous sommes alors conduits au cinquième cas.

(2) En particulier, ce résidu est de l'eau, si le *premier* distillat est constitué par l'éther-sel pratiquement pur; c'est de l'éther-sel, si le *premier* distillat est constitué par l'eau pratiquement pure.

S'il y a excès d'alcool ou bien d'acide, le *premier* résidu est constitué par un mélange du corps en excès et d'eau, si le point M est situé au-dessous de la ligne brisée AN_1B; il est constitué par un mélange du corps en excès et d'éther-sel, si le point M est situé au-dessus de cette ligne brisée.

Dans tous les cas, les corps finalement obtenus, soit dans le *premier* distillat, soit dans le *premier* résidu, sont l'éther-sel, l'eau et celui des deux constituants, alcool ou acide, en excès par rapport à l'autre.

*Dans tous les cas, l'*éthérification *est donc complète.*

D'ailleurs, si partant d'alcool et d'acide nous voulons effectuer une éthérification, il y aura toujours avantage à introduire les deux constituants initiaux dans un rapport de poids sinon exactement égal à celui de leurs équivalents respectifs, mais tout au moins voisin du précédent.

Alors, le premier résidu, R_1, sera constitué par un mélange d'éther-sel (ou d'eau) et d'une *faible* quantité du constituant, alcool ou acide, en excès par rapport à l'autre.

Il en résulte que, *pratiquement, nous n'observerons que* deux *paliers de la température correspondant aux passages successifs du premier distillat,* N_1, *puis de l'éther-sel (ou de l'eau) constituant prédominant du premier résidu* R_1.

Le constituant initial (alcool ou acide) en excès par rapport à l'autre, soit restera dans le résidu final de la distillation (1) soit passera dans le distillat qui correspond à la première montée de la température (2).

Le premier mode opératoire de Senderens et Aboulenc (3), ainsi que les procédés employés par Bodroux et par Taboury (4) sont des applications de notre premier cas dans lesquelles l'éther-sel passe en totalité (5) dans le *premier* distillat, l'eau pratiquement pure passant durant le *deuxième* palier de température.

Nous voyons que ce mode opératoire peut être étendu au cas où l'éther-sel est moins volatil que l'eau (préparation de l'acétate d'isoamyle, par exemple). Alors l'eau passe en totalité (avec une certaine quantité d'éther-sel) dans le *premier* distillat, l'éther-sel pratiquement pur passant durant le *deuxième* palier de température.

Le second mode opératoire de Senderens ou Aboulenc (6), qui consiste à effectuer l'éthérification, le ballon étant muni d'un réfrigérant *ascendant*, doit être rejeté. Ici, en effet, un des produits ou les produits de l'éthérification n'étant pas éliminés durant leur formation, *l'éthérification est toujours incomplète.*

Deuxième cas. — Si le *premier* distillat est constitué par l'alcool, par l'acide ou par un mélange de ces deux corps, le point repré-

(1) Si dans le mélange binaire R_1, le constituant prédominant correspond à une température *minima* de rosée.

(2) Si le constituant prédominant correspond à une température maxima de rosée.

(3) Appliquée au cas où l'éther-sel est plus volatil que l'eau.

(4) Voir l'historique.

(5) Avec une certaine quantité d'eau.

(6) Appliquée au cas où l'éther-sel est moins volatil que l'eau.

sentatif, N_1, de la composition de ce distillat est situé sur la diagonale AB (*fig.* 5). En particulier, ce point représentatif, N_1, se confond, pratiquement, avec l'un des sommets A ou B, si la température *minima* de rosée correspond soit à l'alcool pur, soit à l'acide pur.

Ici, les raisonnements sont identiques à ceux du cas précédent si ce n'est que, partout, il y faut remplacer les mots éther-sel et eau par alcool et acide et réciproquement.

Le *premier* résidu est constitué par un mélange du corps, éther-sel ou eau, en excès par rapport à l'autre et d'acide, si le point, M, représentatif de la composition de la phase liquide initiale est à droite de la ligne brisée CN_1D ; il est constitué par un mélange du

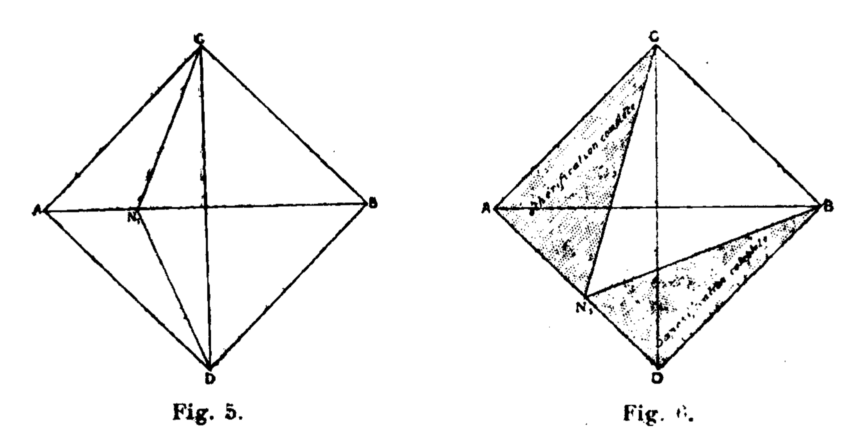


Fig. 5. Fig. 6.

corps en excès et d'alcool, si le point M est situé à gauche de la ligne brisée CN_1D.

Dans tous les cas, les corps obtenus, soit dans le *premier* distillat, soit dans le *premier* résidu, sont l'alcool, l'acide et celui des deux constituants, éther-sel ou eau, en excès par rapport à l'autre.

Dans tous les cas, la saponification *est donc complète*. En fait, lorsque nous voudrons effectuer une saponification, l'éther-sel et l'eau seront introduits dans la phase liquide initiale suivant un rapport de poids voisin de celui de leurs équivalents respectifs.

Alors, nous n'observerons que deux *paliers de la température correspondant, le* premier *à la température* minima *de rosée, le* second *au passage de l'alcool ou de l'acide pratiquement purs*, le constituant (éther-sel ou eau) en excès restant dans le résidu final de la distillation ou bien passant dans le distillat qui correspond à la première montée de la température.

Le deuxième cas, que nous venons d'étudier, sera celui, par exemple, de la saponification par l'eau (en présence d'un catalyseur) d'un éther-sel d'un acide très volatil (éther-sels sulfhydriques, sulfitiques, carboniques) ou bien d'un éther-sel méthylique d'un acide peu volatil (butyrate de méthyle par exemple).

Troisième cas. — I) Soit, par exemple, le *premier* distillat cons-

titué par un mélange d'alcool et d'eau; le point représentatif, N_1, de la composition de ce mélange est situé sur le côté AD (*fig. 6*).

Suivant que le point représentatif, M, de la composition de la phase liquide initiale est contenu dans l'un des trois triangles ACN_1, CN_1B ou N_1BD le résidu de la *première* distillation sera constitué par un mélange soit d'alcool et d'éther-sel, soit d'acide et d'éther-sel, soit d'acide et d'eau.

Dans la première alternative, les corps finalement obtenus (1) sont l'alcool, l'eau et l'éther-sel: *il y a, alors, éthérification complète.*

Dans la deuxième alternative, ce sont l'alcool, l'eau, l'acide et l'éther-sel : *il y a éthérification* (2) *partielle.*

Dans la troisième alternative, ce sont l'alcool, l'eau et l'acide : *il y a saponification complète.*

a) Remarquons que, contrairement à ce qui se produit dans le premier cas, précédemment étudié, ici, pour qu'il y ait *éthérification complète* (première alternative), il est nécessaire que l'alcool soit en excès suffisant par rapport à l'acide (3).

Cet excès d'alcool doit être, *au minimum*, tel qu'il puisse donner avec l'eau initialement introduite et celle formée pendant l'éthérification un mélange dont la composition soit celle qui correspond à la température *minima* de rosée, au point N_1 (4).

Si l'excès d'alcool dépasse notablement cet excès minimum, on observera *trois* paliers successif de la température correspondant, respectivement, aux passages du distillat N_1 et des corps pratiquement purs ou des mélanges qui, pour les mélanges binaires d'alcool et d'éther-sel présentent, respectivement, les températures *minima* et *maxima* de rosée.

Si l'excès d'alcool est voisin du minimum théorique (5) *nous n'observons que* deux *paliers de température correspondant aux passages du distillat* N_1 *et de l'éther-sel pratiquement pur.*

L'emploi d'un excès d'alcool voisin de l'excès théorique est donc à préconiser lorsque, partant d'alcool et d'acide (plus ou moins hydratés), nous voudrons préparer l'éther-sel correspondant.

En effet, tout l'alcool introduit dépassant cet excès théorique (ou bien tout l'acide correspondant au défaut d'alcool sur l'excès théorique) se retrouve dans le résidu, R_1, de la *première* distillation. Le rendement en éther-sel contenu dans ce résidu reste donc le même avec, toutefois, cette difficulté accessoire de l'extraction de cet éther-sel de son mélange avec l'alcool (ou avec l'acide).

b) Remarquons, d'autre part, que contrairement à ce qui se produit dans le deuxième cas étudié, ici, pour qu'il y ait *saponification complète* (troisième alternative) il est nécessaire que l'eau soit en excès suffisant par rapport à l'éther-sel (6).

(1) Soit dans le *premier* distillat, soit dans le *premier* résidu.

(2) Ou saponification.

(3) De façon que le point M, représentatif de la composition de la phase liquide initiale soit situé à gauche de la droite N_1C.

(4) Alors, le point M est situé sur la droite N_1C.

(5) Soit qu'il ne l'atteigne pas, soit qu'il le dépasse.

(6) De façon que le point M, représentatif de la composition de la phase liquide initiale soit situé au-dessous de la droite N_1B.

Cet excès d'eau doit être, *au minimum*, tel qu'il puisse donner avec l'alcool initialement introduit et celui formé pendant la saponification un mélange dont la composition soit celle qui correspond à la température *minima* de rosée, au point N_1 (2).

Si l'excès d'eau dépasse notablement cet excès minimum, on observera *trois* paliers successif de la température.

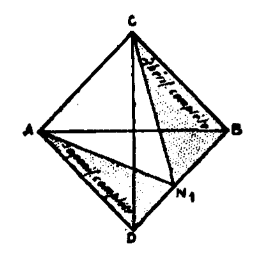
Si l'excès d'eau est voisin du minimum théorique (1), *nous n'observons que* deux *paliers de température correspondant aux passages du distillat* N_1 *et de l'acide pratiquement pur*.

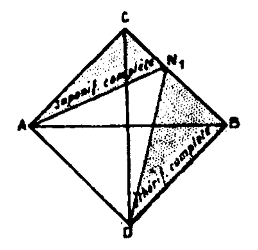
L'emploi d'un excès d'eau voisin de l'excès théorique est donc à préconiser lorsque, partant d'éther-sel et d'eau, nous voudrons obtenir l'alcool et l'acide.

II) Nous n'avons, jusqu'ici, examiné, à propos du troisième cas que celui, particulier, où le *premier* distillat est constitué par un mélange d'alcool et d'eau.

Nous ne recommencerons pas la série des raisonnements précédents dans les cas où ce *premier* distillat est constitué par des mélanges d'eau et d'acide, d'acide et d'éther-sel ou d'éther-sel et d'alcool.

Les graphiques de la figure 7 et le tableau suivant sont, d'ailleurs, suffisamment explicites.





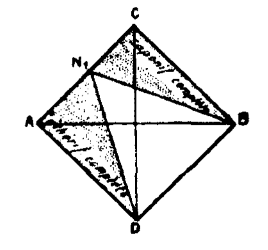


Fig. 7.

Nature du premier distillat	Éthérification complète si excès suffisant :	Saponification complète si excès suffisant :
Eau et acide	d'acide	d'eau
Acide et éther-sel	d'acide	d'éther-sel
Éther-sel et alcool	d'alcool	d'éther-sel

Ici, encore, l'emploi d'un excès du constituant indiqué par le tableau précédent voisin de l'excès *minimum* théorique (3) est à préconiser, soit qu'on veuille obtenir l'éther-sel à partir d'un

(1) Alors, le point M est situé sur la droite N_1B.

(3) Soit qu'il ne l'atteigne pas, soit qu'il le dépasse.

(2) Tel qne le point, M, représentatif de la composition de la phase liquide initiale, soit situé sur celle qui convient des deux droites issues au point N_1.

mélange d'alcool et d'acide, soit qu'on veuille obtenir l'alcool et l'acide à partir d'un mélange d'éther-sel et d'eau.

Citons comme exemples du troisième cas ceux où les constituants considérés sont, outre l'eau :

Un homologue supérieur de l'alcool éthylique, un acide suffisamment peu volatil et leur éther-sel (*premier* distillat : alcool-eau);

Un homologue supérieur de l'acide acétique, un alcool suffisamment peu volatil et leur éther-sel (*premier* distillat : eau-acide).

Quatrième cas. — I) Soit, par exemple, le *premier* distillat constitué par un mélange d'éther-sel, d'alcool et d'eau. Le point représentatif, N_1, de la composition de ce mélange est situé à l'intérieur du triangle ACD (*fig. 8*).

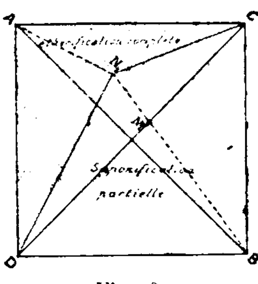


Fig. 8.

Suivant que le point représentatif, M, de la composition de la phase liquide initiale est contenu dans l'un des quatre triangles N_1AC, N_1AD, N_1BC ou N_1BD, le résidu de la *première* distillation sera constitué par un mélange soit d'alcool et d'éther-sel, soit d'alcool et d'eau, soit d'acide et d'éther-sel, soit d'acide et d'eau.

Dans les deux premières alternatives, les corps finalement obtenus (1) sont l'alcool, l'eau et l'éther-sel; dans les deux dernières alternatives ce sont l'alcool, l'acide, l'eau et l'éther-sel.

Par suite : si le point représentatif, M, est situé à *gauche* de la ligne brisée CN_1D, il y a *éthérification complète;* si ce point M est situé à *droite* de la ligne brisée CN_1D, il y a *éthérification* (2) *partielle.*

a) Ici encore pour qu'il y ait *éthérification complète* il est nécessaire que l'alcool soit en excès suffisant par rapport à l'acide. Cet excès doit être, *au minimum*, tel que le point représentatif M soit situé sur la ligne brisée CN_1D.

Si l'excès d'alcool est voisin du minimum théorique nous n'observerons que deux *paliers de température correspondant aux passages du distillat* N_1 *et soit de l'éther-sel pratiquement pur* (3), *soit de l'eau pratiquement pure* (4).

L'emploi d'un excès d'alcool voisin de l'excès théorique est donc à

(1) Soit dans le *premier* distillat, soit dans le *premier* résidu.
(2) Ou saponification.
(3) Si le point M est situé dans le voisinage de la droite N_1C.
(4) Si le point M est situé dans le voisinage de la droite N_1D.

préconiser lorsque, partant d'alcool et d'acide (plus ou moins hydratés), nous voudrons préparer l'éther-sel correspondant.

b) Si, maintenant, nous partons d'un mélange d'éther-sel et d'eau, il y aura, toujours, *saponification incomplète* (1).

Si le point représentatif de la composition de la phase liquide initiale est voisin du point μ (2), *nous n'observerons que* deux *paliers de température correspondant aux passages du distillat* N_1 *et de l'acide pratiquement pur.*

L'introduction de l'éther-sel et de l'eau dans des proportions voisines de celles qui correspondent au point μ *est donc à préconiser lorsque nous voudrons saponifier cet éther-sel.*

Ici encore l'éther-sel (ou l'eau) introduit en excès sur la proportion qui correspond au point μ se retrouve dans le résidu, R_1, de la *première* distillation; le rendement en acide n'est donc pas augmenté, seule est ajoutée la difficulté de l'extraction de cet acide de son mélange avec l'éther-sel (ou l'eau).

II) Nous n'avons, jusqu'ici, examiné, à propos du quatrième cas que celui, particulier, où le *premier* distillat est constitué par un mélange d'éther-sel, d'alcool et d'eau.

Nous ne recommencerons pas la série des raisonnements précédents dans les cas où ce *premier* distillat est constitué par des mélanges d'éther-sel, d'alcool et d'acide, d'éther-sel, d'acide et d'eau ou d'alcool, d'acide et d'eau.

Les graphiques de la figure 9 et le tableau suivant sont, d'ailleurs, suffisamment explicites.

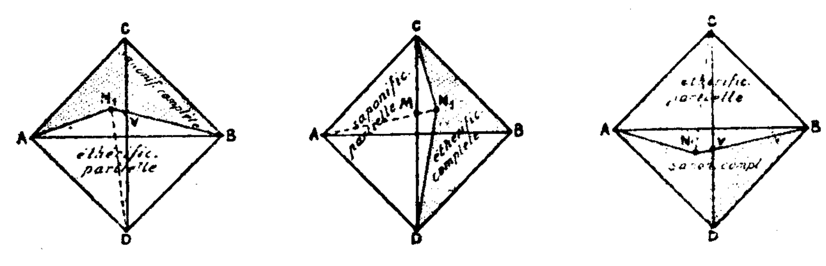


Fig. 9.

Dans ce tableau, les proportions d'éther-sel (facile à se procurer exempt d'alcool ou d'acide) et d'eau sont représentées par un point; les proportions d'alcool et d'acide (toujours plus ou moins hydratés) sont représentées par une droite sur laquelle devra être situé le point représentatif, M, de la phase liquide initiale.

Cinquième cas. — Si le *premier* distillat est constitué par un mélange quaternaire, le point représentatif, N_1, de la composition de ce distillat est situé à l'intérieur du carré de référence *(fig. 10)*.

Ici, quelle que soit la composition de la phase liquide initiale, les corps finalement obtenus sont les quatre constituants alcool,

(1) Le point M étant situé sur la diagonale CD, donc à droite de la ligne brisée CN_1D.

(2) Intersection de la droite N_1B avec la diagonale CD.

Nature du premier distillat	Réaction complète		Réaction incomplète		Second distillat
	Nature de la réaction	Proportions préconisées	Nature de a réaction	Proportions préconisées	
Éther-sel, alcool, acide .	saponification	éther-sel, eau } selon ν	éthérification	alcool, acide } selon N_1 D	eau
Éther-sel, acide, eau....	éthérification	alcool, acide } selon N_1 D	saponification	éther-sel, eau } selon μ	alcool
Alcool, acide, ean	saponification	éther-sel, eau } selon ν	éthérification	alcool, acide } selon N_1 C	éther-sel

acide, éther-sel et eau. Il en résulte qu'il y aura toujours éthérification (ou saponification) partielle.

En général, la distillation s'effectuera selon *trois* paliers de la température. Toutefois, si le point représentatif, M, de la composition de la phase liquide initiale est situé dans le voisinage de l'une des droites joignant le point N_1 aux sommets du carré de référence, nous n'observerons que *deux* paliers de la température correspondant, respectivement, aux passages du distillat N_1 puis du constituant, pratiquement pur, qui est représenté par le sommet extrémité de la droite considérée.

a) *Si donc, partant d'alcool et d'acide (plus ou moins hydratés),*

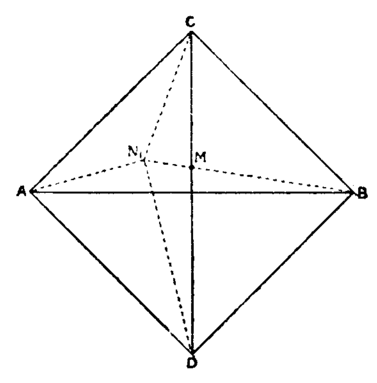


Fig. 10.

nous voulons préparer l'éther-sel correspondant, les proportions à préconiser des corps initiaux sont celles qui nous donneront une composition de la phase liquide initiale dont le point représentatif, M, *soit voisin de la ligne brisée* CN_1D.

Alors, le *second* distillat sera constitué soit par l'éther-sel pratiquement pur (1), soit par l'eau pratiquement pure (2).

b) *Si, au contraire, partant de l'éther-sel et de l'eau nous voulons obtenir l'alcool et l'acide correspondants, les proportions à préconiser des corps initiaux sont celles voisines des proportions qui correspondent au point* μ, *intersection de la diagonale* CD *avec* l'une *des deux droites joignant le point* N_1 *aux sommets* A *et* B.

Alors le *second* distillat sera constitué soit par de l'alcool (3), soit par de l'acide pratiquement purs (4).

Retour, dans le ballon opératoire, d'une fraction du distillat. Lorsqu'après condensation, le *premier* distillat, N_1, correspond à la température *minima* de rosée, se scinde en deux couches, on peut réintroduire dans le ballon opératoire, au fur et à mesure de sa décantation, l'une de ces deux couches.

(1) Si le point M est voisin de la droite N_1C.
(2) Si le point M est voisin de la droite N_1D; c'est le cas de la figure 10.
(3) Si le point μ est situé sur ta droite N_1A.
(4) Si le point μ est situé sur la droite N_1B.

Alors le point représentatif, sur le carré de référence, du mélange éliminé durant le *premier* palier de température, n'est plus celui, N_1, qui correspond à la température *minima* de rosée, mais celui, N'_1 représentatif de la composition de la couche non réintroduite.

Toutes les conséquences que nous avons examinées, antérieurement, de l'élimination d'un *distillat* N_1, s'appliquent, ici encore, en ce qui concerne la nouvelle élimination de la *couche* N'_1.

Ici, encore, suivant la composition de cette couche éliminée, cinq cas seront à considérer.

En particulier, il peut arriver, surtout si l'on considère la préparation d'un éther-sel, d'alcool ou d'acide supérieurs, que l'une des deux couches soit constituée par de l'eau ayant entraîné des quantités *négligeables* d'éther-sel, d'alcool et d'acide.

Alors, le point représentatif de la couche éliminée se confond, sensiblement, avec le sommet D du carré de référence.

Par suite, quelle que soit la *composition du* premier *distillat, il y aura* toujours éthérification complète *et les proportions à préconiser d'alcool et d'acide seront celles voisines des proportions équivalentes.*

Dans ce cas, la distillation s'effectue selon *deux* paliers de la température, le liquide passant durant le *premier* palier est constitué par de l'eau à peu près pure et tandis que le liquide recueilli durant le *second* palier est constitué par l'éther pratiquement pur.

Conclusions.

Comme nous l'indiquons au début de ce présent mémoire, nous nous sommes proposé d'établir, à partir des règles de la distillation et de la rectification des mélanges de liquides ou de vapeurs, une méthode générale soit de préparation des éthers-sels soit de leur saponification.

Nous avons montré que la méthode indiquée par Senderens et Aboulenc, pour la préparation des éthers-sels plus volatils que l'eau, n'est qu'un cas particulier du problème général que nous nous sommes posé.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes limités à l'étude *théorique* des mélanges qui présente *une seule* température *minima de rosée.*

Cinq cas ont été considérés suivant que le *premier* distillat, correspondant à la température *minima de rosée* où la couche éliminée durant le *premier* palier de la température est constituée par un mélange binaire d'éther-sel et d'eau (*1*), d'alcool et d'acide (*2*) ou bien de l'un de ces deux premiers corps avec l'un des deux derniers (*3*) par un mélange ternaire (*4*) ou, enfin, par un mélange quaternaire (*5*).

Dans ces divers cas, nous avons examiné dans quelles conditions il se produit soit une éthérification complète, soit une saponification complète, soit une éthérification ou saponification partielle.

Nous avons, dans ces divers, cas indiqué quelles sont les pro-

portions d'alcool et d'acide (1) ou d'éther-sel et d'eau (2) qui sont à préconiser : alors la distillation s'effectue suivant *deux* paliers de température et le distillat qui passe durant le *second* palier est formé par un constituant *pratiquement pur*.

Nous nous proposons, dans un mémoire ultérieur, d'exposer quelques-unes des réalisations expérimentales que nous avons effectuées et effectuons des divers cas envisagés dans le présent mémoire.

Nous nous proposons, d'autre part, d'examiner les cas où les mélanges considérés présentent *plusieurs* températures *minima* de rosée.

Laboratoire de Chimie-Physique de la
Faculté des Sciences de Montpellier.

N° 127. — Recherches calorimétriques sur le soufre et le sélénium; par M. P. MONDAIN MONVAL.

(23.7.1926.)

a) Recherches sur le soufre.

On a remarqué depuis longtemps que lorsqu'on continue à chauffer le soufre après sa fusion, le liquide jaune clair que l'on obtient tout d'abord, tout à fait analogue à de l'huile d'olive, prend une teinte rougeâtre qui devient de plus en plus foncée jusqu'au voisinage de 160°. En poursuivant la chauffe au delà de cette température, le soufre devient tout à coup tellement visqueux que l'on peut sans inconvénient retourner le récipient dans lequel on opère. Ce phénomène remarquable a été le point de départ de nombreuses études sur les modifications subies par le soufre à cette température. A cet effet, on a étudié les variations avec la température d'un grand nombre de propriétés physiques du soufre liquide : viscosité, densité, tension superficielle, solubilité dans divers solvants, résistance électrique..., etc. (3). Toutes ces recherches ont mis en évidence la modification interne subie par le soufre vers 160°. En particulier, Smith et ses collaborateurs (4) ont pu montrer que le soufre liquide pouvait être considéré comme composé de deux substances en proportions relatives variables avec la température : le S_λ, soufre soluble dans le sulfure de carbone, jaune et fluide qui est la forme stable entre le point de fusion et 160° et S_μ, le soufre insoluble, brun et visqueux, qui domine au-dessus de 160°, la presque totalité de la transformation prenant place dans un étroit espace de température au voisinage de 160°.

(1) Si nous voulons effectuer une éthérification.

(2) Si nous voulons effectuer une saponification.

(3) Une bibliographie étendue sur ce sujet, jusqu'en 1908, est donnée par Kruyt, *Zeit. phys. Ch.*, 1908, t. **64**, p. 513. Voir également Kellas, *J. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 903 et Farr et Macleod, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1920, t. **97**, p. 80.

(4) Smith, Holmes et Hall, *J. amer. ch. Soc.*, 1905, t. **27**, p. 797 et *Zeit. phys. Ch.*, 1905, t. **52**, p. 602.

Les propriétés thermiques du soufre liquide, en particulier les chaleurs spécifiques, n'ont été l'objet au contraire que d'un très petit nombre de recherches et nous ne trouvons guère à cet égard dans la littérature que les essais de Dussy (1) et de Lewis et Randall (2) d'ailleurs discordants. Quant à l'effet thermique mis en jeu par la transformation du soufre liquide en soufre visqueux, il n'en existe aucune détermination, bien que son existence ait été mise depuis longtemps en évidence sur les courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre liquide par les paliers que ces courbes présentent au voisinage de 160°.

Je me suis donc proposé de déterminer expérimentalement les chaleurs spécifiques et les chaleurs d'échauffement du soufre liquide et du soufre visqueux et la chaleur de transformation de l'une en l'autre de ces variétés au voisinage de 160°.

1° *Courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre liquide.*

J'ai commencé par étudier à nouveau les courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre. On a remarqué depuis près d'un siècle que ces courbes présentent des arrêts de température, des paliers, qui indiquent les transformations internes subies par le soufre aux températures correspondantes, transformations s'accompagnant d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Mais les premiers expérimentateurs, Marx et Frankenheim trouvèrent ces points singuliers vers 250° ou 260°, températures auxquelles on n'a rien observé depuis. Il en est de même des paliers observés par Deville. En 1899, Schaum montra une nette absorption de chaleur à l'échauffement vers 166-168°. Smith, Holmes et Hall, en agitant vigoureusement le soufre liquide obtinrent l'absorption de chaleur à 162°. Enfin, Hoffmann et Rothe (3) ont également tracé les courbes d'échauffement et de refroidissement. Ils obtiennent à l'échauffement un palier correspondant à la température de 161°,7, mais au refroidissement, au lieu d'un palier, une accélération du refroidissement à partir de 159°,3. Tout se passe comme si la faible conductibilité calorifique du soufre visqueux s'opposait au refroidissement du centre de la masse de soufre au-dessus de 160° et qu'au contraire au-dessous, le soufre étant redevenu fluide et mobile, la quantité de chaleur rayonnée à l'extérieur par unité de temps augmentait brusquement dans de grandes proportions.

J'ai tracé moi-même ces courbes d'échauffement et de refroidissement en opérant sur du soufre cristallisé dans le sulfure de carbone (*fig.* 1). Le soufre était placé dans un gros tube à essai en verre Pyrex immergé dans un bain d'huile de vaseline chauffé par un petit brûleur. Un thermomètre aiguille me donnait la tempéra-

(1) Dussy, *C. R.*, 1896, t. **123**, p. 305.
(2) Lewis et Randall, *J. amer. ch. Soc.*, 1911, t. **33**, p. 476. Voir aussi une détermination de Itiro Iitaka. *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 1919, t. **8**, p. 99.
(3) Hoffmann et Rothe, *Zeit. phys. Ch.*, 1906, t. **55**, p. 113.

ture du centre de la masse de soufre (environ 25 gr.). Il n'y avait pas d'agitation. Dans ces conditions, avec une vitesse d'échauffement de 1° par minute j'ai pu obtenir (courbe I) un palier avec

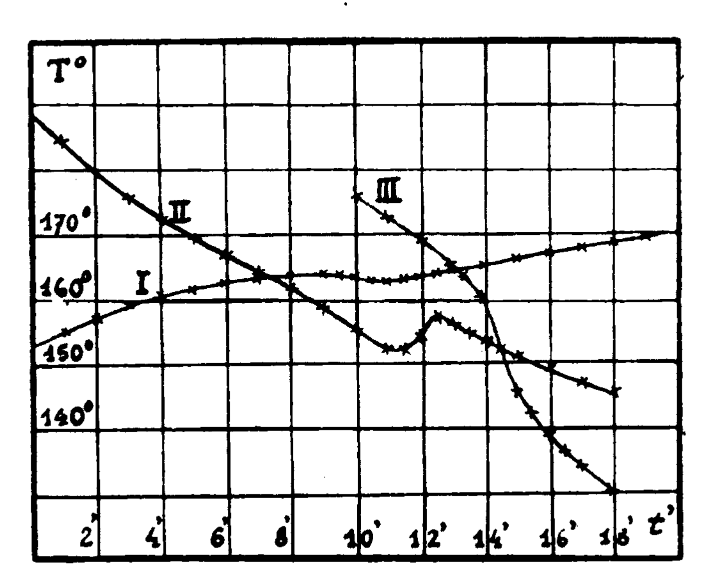


Fig. 1. — Courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre.

minimum à 162°,8. Au refroidissement (II) un arrêt avec remontée de température jusqu'à 157°,7. Mais au refroidissement j'ai pu observer également des courbes analogues à celles d'Hoffmann et Rothe, sans palier, avec chute de température en utilisant les mêmes échantillons de soufre (III).

En multipliant les expériences, j'ai pu constater que, étant donné un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone, seules les toutes premières expériences mettaient en évidence le palier avec remontée de température au refroidissement. Les suivantes au contraire n'accusent pas de palier mais bien une chute de température vers 160°. De toutes façons, les courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre liquide accusent toujours par leurs changements d'allure vers 160° la transformation interne subie par le soufre à cette température, tranformation qu'avait mise en évidence l'étude des variations des autres propriétés physiques.

2° *Etude des chaleurs d'échauffement, des chaleurs spécifiques et de la chaleur de transformation du soufre liquide et du soufre visqueux.*

Pour cette étude, j'ai déterminé expérimentalement la quantité de chaleur que peut abandonner 1 gr. de soufre préalablement

porté à la température centigrade T° et en équilibre interne à cette température lorsqu'il se refroidit au sein du calorimètre jusqu'au voisinage de la température ambiante, soit 15°. Dans mes expériences, T variait de 50° à 275°. Je traçais ensuite une courbe en portant en abscisses les températures T° et en ordonnées les chaleurs de refroidissement correspondantes. A chacun des changements d'état ou modifications du soufre correspondait une discontinuité dans la courbe et la pente de la tangente à la courbe en chaque point représente la chaleur spécifique vraie $\frac{dQ}{dT}$ à la température envisagée.

Cette méthode a, du reste, déjà été utilisée avec succès par quelques expérimentateurs pour étudier les transformations d'un certain nombre de corps. En particulier, Laschtschenko (1) a pu retrouver par ce procédé le point de transformation à 340° du zinc pour lequel l'étude de propriétés physiques plus courantes, comme la densité, s'était montrée impuissante.

Le soufre était scellé dans une ampoule en verre Pyrex. Il était chauffé à T au moyen d'un four électrique. Lorsque l'équilibre de température était atteint, l'ampoule était projetée, sans contact avec l'air extérieur, dans l'intérieur du calorimètre. De l'élévation de température de celui-ci, on déduisait la quantité de chaleur cédée par le soufre.

Dans le cas du refroidissement dans l'eau de l'ampoule contenant du soufre visqueux, il y avait une petite difficulté à surmonter. On sait, en effet, que lorsqu'on refroidit brusquement du soufre visqueux, le produit trempé ainsi obtenu contient une certaine quantité de soufre insoluble dont la proportion dépend de la température à laquelle le soufre a été porté. Ce soufre insoluble est assez mal défini au point de vue thermique. Sa proportion est difficile à estimer et de plus varie d'une expérience à l'autre. Il était donc nécessaire dans mes expériences d'empêcher sa formation ; formation qui aurait été inévitable si l'on avait immergé directement l'ampoule dans l'eau du calorimètre. Aussi l'ampoule contenant du soufre visqueux et à une température supérieure à 160° tombait-elle non pas dans cette eau mais dans un équipage flotteur en laiton que l'on refermait aussitôt et qu'on enfonçait immédiatement dans l'eau du calorimètre. Cet équipage muni d'ailettes servait en même temps d'agitateur pour cette eau. L'ampoule et son contenu s'y refroidissaient en quelques minutes au-dessous de 160° et le soufre visqueux redevenait fluide (2). On ouvrait alors l'équipage

(1) Laschtschenko, *J. Russ. phys. ch. Soc.*, 1913, t. 45, p. 552.

(2) La température atteinte par le soufre au moment de l'introduction de l'eau dans le flotteur était très voisine de 115°, des expériences particulières ayant montré qu'à ce moment du soufre commençait à cristalliser dans les régions les plus froides de l'ampoule. D'autre part on pouvait s'assurer du passage du soufre de l'état visqueux à l'état fluide en observant que, par suite d'un retournement préalable, le soufre visqueux se trouvait dans la partie supérieure de l'ampoule au

flotteur et permettait à l'eau de venir directement au contact de l'ampoule. On continuait l'observation de la montée du thermomètre calorimétrique et terminait la mesure eu étudiant le refroidissement du calorimètre pour pouvoir effectuer les corrections.

Pour amener l'ampoule à une température initiale connue je me suis servi d'un dispositif de manœuvre très simple. L'ampoule était placée dans une sorte de jaquette à air constituée par deux tubes de Pyrex fermés à une extrémité, de 20 centimètres de longueur et respectivement de 5 et 2 centimètres de diamètre le plus étroit étant fixé concentriquement à l'intérieur du plus large. L'ampoule se trouvait daus le tube central de la jaquette. Celle-ci était placée elle-même à l'intérieur d'un four électrique à résistance à axe vertical disposé à proximité du calorimètre mais séparé de lui par plusieurs écrans de carton d'amiante. La température à l'intérieur de la jaquette était repérée au moyen d'un thermomètre en verre dur dont le déplacement du zéro était noté de temps en temps. Par le réglage du rhéostat permettant de faire varier l'intensité du courant de chauffe, on obtenait facilement une température très constante dans l'intérieur de la jaquette ou ne variant pas de plus de 1 degré en 15 minutes, précision largement suffisante pour ce genre de mesures. On observait la marche du thermomètre calorimétrique pendant une période initiale de 10 minutes; puis à l'instant voulu, on retirait vivement la jaquette du four, l'amenait au-dessus du calorimètre, la débouchait et la retournant rapidement faisait tomber l'ampoule dans le flotteur. Le choc était amorti par un tampon de coton d'amiante. On refermait le flotteur et on l'immergeait aussitôt. La durée de l'ensemble de ces opérations ne dépassait pas 10 secondes et à aucun moment, grâce à la longueur du tube central de la jaquette, l'ampoule n'était au contact de l'air extérieur. On observait la marche ascendante du thermomètre, ouvrait au bout de 5 minutes le flotteur et terminait la mesure eu étudiant pendant une période finale de 10 minutes le refroidissement du calorimètre pour pouvoir par la suite effectuer le calcul des corrections.

Voici à titre d'exemple le détail d'une mesure tel que je le retire de mes registres d'expérience.

Chaleur de refroidissement du soufre à 171°.

Poids de soufre : $7^{gr},605$.

Poids de l'ampoule : $10^{gr},013$.

Eau du calorimètre : 500 gr. (calorimètre ordinaire de Berthelot).

Valeur en eau du calorimètre, du thermomètre et de l'équipage flotteur en laiton $18^{gr},4$.

moment de sa projection dans le flotteur et que, une fois l'expérience calorimétrique terminée, on le retrouvait cristallisé à la partie inférieure où il avait coulé grâce à son passage par l'état fluide au-dessous de 160°.

Thermo Baudin au 1/50° de degré (n° 15048) :

Temps	Température	Temps	Température
0	16°000	16'	17°200
2	< 16,010	17	> 17,260
4	≤ 16,020	18	17,290
6	> 16,025	19	> 17,300
8	> 16,030	20	< 17,310
10	16,040	21	17,310
11	opéré	22	17,310
12	16,360	24	17,305
13	16,580	26	17,305
14	16,730	28	17,300
15 ouvert	17,060	30	< 17,300

Au moyen de ces données, on peut construire le graphique ci-dessous (*fig.* 2).

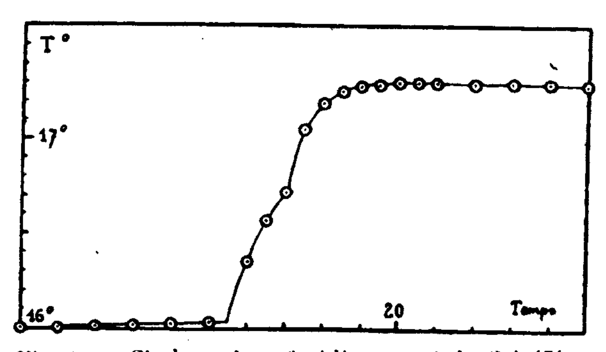


Fig. 2. — Chaleur de refroidissement du S à 171°.

On peut alors apprécier l'élévation de température corrigée du calorimètre à 1°,272.

Ecrivant alors que la quantité de chaleur gagnée par le calorimètre est égale à celle abandonnée par le soufre et l'ampoule de Pyrex, on peut calculer la quantité de chaleur Q abandonnée par le soufre.

On trouve : Q = 344 cal. gr.

Et pour 1 gr. de soufre. $q = \frac{344}{7,6} = 45,4$ cal. gr.

L'ensemble de mes expériences a été effectué avec une même ampoule contenant 7gr,6 de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone. Pourtant à titre de vérification, j'ai effectué 3 déterminations avec une seconde ampoule contenant du soufre préalablement traité par le gaz ammoniac (1) aux températures suivantes :

(1) Pour effectuer ce traitement, on fond le soufre dans l'ampoule avant de sceller cette dernière et on fait barboter dans le soufre liquide un courant de gaz ammoniac bien sec. On retire le tube d'arrivée de ce

207°, 188° et 144°. On a en effet remarqué que certaines propriétés physiques du soufre liquide, en particulier la viscosité, étaient fortement influencées par la présence de gaz étrangers, notamment l'anhydride sulfureux qui existe toujours en petite quantité dans le soufre ordinaire et qui paraît retarder l'établissement des équilibres internes, lorsqu'on fait, par exemple, varier brusquement la température de ce soufre. On a constaté au contraire que le gaz ammoniac agissait sur le soufre d'une façon inverse, tendait à s'opposer à cette action de l'anhydride sulfureux et accélérait ainsi l'établissement de ces mêmes équilibres. Mais mes expériences m'ont montré que tout au moins en ce qui concerne les quantités de chaleur cédées par le soufre en se refroidissant, le traitement par l'ammoniaque restait sans influence, le soufre traité par l'ammoniaque et le soufre non traité m'ayant donné au calorimètre des résultats semblables.

En ce qui concerne l'état final du soufre, l'aspect de l'ampoule retirée du calorimètre après chaque expérience a toujours été jaune clair et opaque, caractéristique du soufre orthorhombique. En réalité pendant le refroidissement dans le calorimètre, il se passe ceci que j'ai pu observer directement et qu'avaient signalé Lewis et Randall : Lorsqu'on immerge dans l'eau l'ampoule contenant du soufre liquide, fluide, à environ 130°, celui-ci se solidifie en donnant une masse de couleur ambrée, légèrement translucide et montrant les longs cristaux prismatiques caractéristiques du soufre monoclinique. Puis tout à coup, à l'une des extrémités de l'ampoule, le soufre commence à se transformer en la variété jaune et opaque et ce changement progresse rapidement à travers l'ampoule jusqu'à ce que, en 2 ou 3 minutes, la transformation soit complète (1). Cet état final n'a donc été obtenu qu'en deux étapes. Le soufre a d'abord cristallisé sous la forme prismatique stable seulement de 96° au point de fusion. Il s'est refroidi jusqu'au voisinage de la température ordinaire en conservant cette forme instable à cette température, puis il s'est transformé en sa modification stable. Peut-être la présence de traces de sulfure de carbone dans le soufre dont j'ai fait usage n'est-elle pas étrangère à la rapidité de cette transformation.

J'ai dû déterminer séparément les chaleurs de refroidissement du Pyrex de l'ampoule dans le même intervalle de température 50-275°. J'ai confectionné dans ce but une ampoule de mêmes dimensions mais vide et j'ai effectué quelques mesures de sa capacité calorifique suivant la méthode indiquée plus haut. Les résultats obtenus étaient en bon accord avec les déterminations d'Hildebrand (2).

gaz et on fait le vide au-dessus du soufre. L'ampoule est ensuite scellée et pesée. D'après Smith et ses collaborateurs la présence de l'ammoniaque faciliterait non seulement la transformation d'une des formes du soufre liquide en l'autre, mais encore la formation du soufre cristallisé à partir du soufre insoluble à la température ordinaire.

(1) La mesure de la densité du soufre ainsi obtenu provenant d'une de mes ampoules a montré que la variété jaune et opaque était bien du soufre orthorhombique.

(2) Hildebrand, Duschak, Forster et Bebbe, *J. Am. ch. Soc.*, 1917 t. 39. p. 2295.

Le tableau suivant contient les résultats de mes mesures. Q est la quantité de chaleur en cal. gr. abandonnée par 1 gr. de soufre se refroidissant de T° à 15° au sein de calorimètre.

T°.....	65°7	71°	83°7	86°4	90°3	93°8	99°	115°	109°
Q^{Cal}....	8,9	9,9	12,7	12,8	13,5	14	17,6	20,5	28,1*
T°.....	119°5	130°4	142°7	143°8	147°5	152°5	163°5	171°	178°5
Q^{Cal}....	30,6	33,2	36,4	35,9**	36,8	38,0	42,9	45,4	47,8
T°.....	188°	190°5	201°	207°	215°5	229°5	237°5	250°5	269°
Q^{Cal}...	50,4**	50,4	54,1	56,4**	57,5	63,5	64,8	67,8	72.5

* Le soufre était en surfusion.

** Expériences avec le S traité an gaz ammoniac.

Au moyen de ces données numériques, on peut construire le graphique ci-dessous (*fig.* 3). Il comporte plusieurs branches de

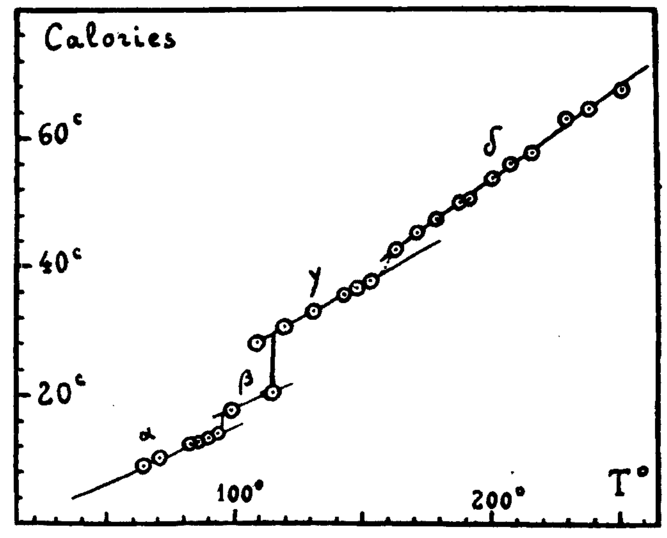


Fig. 3. — Chaleurs de refroidissement du soufre.

courbe relatives au soufre orthorhombique (α), monoclinique (β), liquide (γ) et visqueux (δ). On voit qu'à chacune de ces modifications correspond une discontinuité. La discontinuité correspon-

dant à la transformation du soufre liquide en soufre visqueux vers 160° est très notable. C'est elle que mes recherches avaient pour but de mettre en évidence. La différence des ordonnées de deux points des courbes ayant même abscisse représente à l'échelle du graphique la chaleur de transformation. Aussi pouvons-nous estimer sur le graphique à $2^{cal},7$ la chaleur de transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique, à $9^{cal},3$ la chaleur de fusion du soufre monoclinique et à $2^{cal},8$ la chaleur de transformation du soufre liquide en soufre visqueux. Ce dernier chiffre est un résultat nouveau alors que les deux premiers ont déjà été déterminés à plusieurs reprises, mais avec une précision qui ne semble pas dépasser la mienne, les valeurs obtenues par différents auteurs manquant de concordance comme on peut le voir dans le tableau suivant :

A. — *Chaleur de transf. de S orthorhomb. en S monoclinique.*

		cal	
1853.	Mitscherlich	2,27	températ. ordinaire.
	Thomsen	20	différence de 2 chal. de combustion.
	Person et Brodie	3,1	à 117°.
1884.	Reicher	2,52	calculé.
1903.	Tammann	3,12	calculé.
1906.	Brönsted	2,40	à 0°, au calorimètre à glace.

B. — *Chaleur de fusion du soufre monochimique.*

		cal	
1847.	Person	9,37	à 115° directement.
1903.	Tammann	12,5	à 120°, calculée.
1906.	Heinrichs	9,86	à 112°, directement.
1908.	Wigand	moy. 10,4 { 11,56 ; 10,35 ; 9,40 ; 10,36 }	à 119°, fusion directe au calorimètre.
1911.	Ludwig	9,3	calculée.
1922.	Stratton et Partington	8,85	directe.

Nous trouvons respectivement pour ces deux quantités $2^{cal},7$ à 96° et $9^{cal},3$ à 115°, et nos mesures peuvent donner ces chiffres avec une précision supérieure à la demi-calorie. On voit donc que sans être une méthode de choix pour ce genre de déterminations, car elle nécessite de nombreuses expériences, la méthode que j'ai utilisée permet d'obtenir des résultats intéressants pour ces chaleurs de transformation et de fusion.

Comme je l'ai déjà indiqué, la chaleur spécifique du soufre à chaque température est donnée par la pente de la tangente à la courbe, à la température envisagée. Les droites que j'ai tracées sur le graphique et qui représentent assez exactement l'eusemble

de mes expériences donnent comme chaleurs spécifiques moyennes pour les diverses variétés de soufre les résultats suivants :

Soufre orthorombique	0,176
— liquide	0,220
— visqueux	0,290

Donc, il y a une discontinuité très nette des chaleurs spécifiques des soufres liquide et visqueux au voisinage de 160°, la variation éprouvée étant d'environ 30 0/0 de la valeur moyenne.

Conclusion.

Il résulte de cette étude expérimentale que la transformation du soufre liquide en soufre visqueux au voisinage de 160° correspond à une variation considérable des propriétés thermiques du soufre à cette même température. Cette transformation s'effectue avec une absorption de chaleur très notable (2c,8 par gramme) et la capacité calorifique du soufre passe brusquement de 0.22 à 0,29. soit en éprouvant une variation de 30 0/0 de sa valeur. D'autre part l'examen des courbes de chaleur de refroidissement montre que d'accord avec ce que l'on a déduit précédemment des mesures de viscosité, la transformation du soufre liquide en soufre visqueux s'effectue dans un intervalle très restreint de température.

b) Recherches sur le sélénium.

De même que le soufre, le sélénium existe sous plusieurs formes allotropiques. On en distingue généralement trois principales que l'on désigne sous les appellations que leur a attribué Saunders (1) dans son important travail.

Ces formes sont les suivantes :

1° *Liquide* (comprenant les sélénium vitreux, amorphe et colloïdal);

2° *Cristallisée rouge* (comprenant probablement 2 variétés);

3° *Cristallisée grise ou métallique.*

Le sélénium *liquide* a les propriétés d'un liquide ordinaire au-dessus de 217°. Au-dessous, lorsqu'on le refroidit, il devient graduellement de plus en plus visqueux en restant mou jusqu'à 60°, puis à 30-40° il devient tout à fait dur et cassant. Sous cette forme c'est le sélénium vitreux à cassure conchoïdale et brillante et qui paraît rouge par transparence sous une très faible épaisseur.

Le sélénium amorphe est obtenu par réduction des solutions d'acide sélénieux; il ne diffère du précédent que par un état particulier de division et possède les mêmes propriétés. Tous deux, en particulier, sont solubles dans le sulfure de carbone (1 pour 1000 environ).

Le sélénium *cristallisé rouge* se sépare des solutions de sélénium dans le sulfure de carbone par cristallisation. Il semble bien qu'il existe sous deux formes cristallines, toutes deux appartenant au

(1) Saunders, *Phys. Chem.*, 1900, t. 4, p. 423.

même système et toutes deux solubles dans le sulfure de carbone. Ces cristaux fondent vers 144°.

Le sélénium *cristallisé gris ou métallique* est la forme stable du sélénium à toute température depuis la température ordinaire jusqu'au point de fusion 217°. Les deux autres formes au contraire sont instables, la forme cristallisée rouge représentant un état intermédiaire entre les sélénium liquide et métallique. Il est impossible d'effectuer la transformation inverse à partir du sélénium métallique en une autre forme au-dessous de 217°. Il n'y a donc pas de point de transition réel que l'on puisse observer dans les courbes de variation des propriétés physiques de cet élément. Ce sélénium métallique est insoluble dans le sulfure de carbone. On l'obtient à partir des variétés mentionnées ci-dessus; liquide et cristallisée rouge en les portant à une température comprise entre 140° et le point de fusion du sélénium soit 217°. A ces températures la transformation est extrêmement rapide. Elle s'effectue avec un dégagement de chaleur très notable. Au contraire, à la température ambiante les sélénium liquide et cristallisé rouge n'ont pas tendance à se transformer en la variété métallique et peuvent exister indéfiniment sans transformation aucune à cette température et à des températures plus basses. Leurs limites de stabilité sont respectivement de 80° pour le sélénium liquide et de 120° pour le cristallisé rouge.

Il m'a paru intéressant de tracer le diagramme thermique du sélénium en déterminant les chaleurs spécifiques et les chaleurs de refroidissement de ses diverses variétés dans leurs zones de stabilité, ainsi que les effets thermiques mis en jeu par la transformation en sélénium métallique des variétés vitreuse et cristallisée rouge.

J'ai dû déterminer expérimentalement ces diverses quantités, les déterminations antérieures étant ou très anciennes ou très rares ou même totalement inexistantes. En ce qui concerne les chaleurs spécifiques des séléniums liquide ou métallique nous ne trouvons dans la littérature que les trois déterminations de Regnault, de Bettendorff et Wulner et de Neumann, valables seulement au-dessous de 100°, et dont la plus récente date de 1868. Il n'existe aucune mesure de la chaleur de transformation du sélénium cristallisé rouge en sélénium métallique. Quant à la chaleur de transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique, nous en trouvons trois déterminations tout à fait discordantes entre elles et, d'ailleurs, toutes trois fort sujettes à caution. Voici quelques détails sur ces déterminations.

La première fut faite par Regnault (1). Regnault porte une masse connue de sélénium vitreux dans une étuve à 100°. A cette température la transformation commence. Elle s'effectue avec dégagement de chaleur. La température du sélénium dépasse 100°. La transformation s'accélère. Lorsque la température du sélénium a atteint son maximum (environ 215°), Regnault immerge le métalloïde dans le calorimètre. S'il n'y avait pas eu de perte de chaleur,

(1) Regnault, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1856, t. 46, p. 290.

la chaleur d'échauffement du sélénium au-dessus de 100°, tirée des expériences de Regnault, représenterait la chaleur de transformation. Mais des pertes sont inévitables, nécessitant des corrections que Regnault a estimées, mais que son mode opératoire rendait forcément empiriques et sur lesquelles d'ailleurs il ne se faisait pas d'illusions puisqu'il conclut en disant que le sélénium vitreux en passant à la forme métallique met en liberté suffisamment de chaleur pour élever sa propre température d'environ deux cents degrés. Il semble bien, toutefois, que cette élévation de température soit calculée un peu largement, puisque l'élévation de température expérimentale non corrigée n'a pas dépassée 115°.

Fabre (1) mesure la chaleur de transformation du sélénium vitreux en Se cristallisé en plaçant le métalloïde dans un calorimètre et en l'échauffant par l'addition de SO^4H^2 à l'eau d'un large tube entourant celui qui contient le sélénium. Le sélénium ainsi porté au delà de 100° se transforme en Se métallique. Lorsque la réaction est terminée, ces tubes sont brisés au sein du calorimètre et on introduit une correction pour la chaleur de dilution de l'acide sulfurique dans l'eau qui y est contenue. On exécute ensuite une expérience en tous points analogue mais à blanc, sans sélénium, avec les mêmes quantités d'eau et d'acide sulfurique. La différence des effets thermiques mis en jeu dans les deux expériences correspond à la chaleur de transformation du sélénium. Malheureusement Fabre n'indique pas les données numériques de ses expériences. Il est toutefois plus que probable que la différence des effets thermiques en question devait être très petite vis-à-vis de ces mêmes effets thermiques et que par suite la précision obtenue était faible.

Petersen (2) a utilisé seulement une méthode indirecte en déterminant expérimentalement les chaleurs de formation du chlorure de séléuium Se^2Cl^2 à partir des séléniums vitreux et métallique, puis en calculant la chaleur de formation de SeO^2 au moyen de ces données et en comparant le résultat du calcul aux données expérimentales de Thomseu. Méthode quelque peu défectueuse d'autant plus que Petersen, en utilisant les données de Thomsen, leur a fait subir quelques corrections, les résultats de ce dernier se rapportant à des réactions en solution. De plus ces deux auteurs ne sont pas d'accord sur une détermination fondamentale pour la méthode : celle de la chaleur de formation du Se^2Cl^2, l'écart entre leurs mesures étant d'environ 10 0/0.

Si nous résumons les résultats obtenus par ces divers savants, nous obtenons comme chaleur de transformation du sélénium liquide en sélénium métallique :

	Cal	
Regnault........	$<$ 1,5	(détermination presque qualitative)
Fabre...........	5,5	(directe)
Petersen........	1,43	(indirecte)

Il apparaît clairement la nécessité de nouvelles déterminations de cette quantité.

(1) Fabre, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1887, t. 10, p. 472.
(2) Petersen, *Zeit. phys. Ch.*, 1891, t. 8, p. 612.

Etude des chaleurs de refroidissement et des chaleurs spécifiques des séléniums liquide, cristallisé rouge et métallique gris.

La méthode utilisée est celle que j'ai décrite plus haut dans le cas du soufre. Une ampoule en pyrex contenant 18 gr. de sélénium est portée à la température T° puis projetée dans l'eau d'un calorimètre. L'ampoule et son contenu s'y refroidissent jusqu'au voisinage de 17°. De l'élévation de température du calorimètre on déduit la quantité de chaleur cédée par le sélénium.

Dans les expériences relatives au sélénium, contrairement à ce qui avait lieu pour le soufre, il était nécessaire de refroidir le plus rapidement possible l'ampoule dans le calorimètre. A cet effet l'ampoule tombait bien dans l'équipage flotteur dont j'ai parlé précédemment, mais on immergeait celui-ci tout aussitôt sans l'avoir bouché, de sorte que l'eau venait immédiatement en contact avec l'ampoule.

Dans ma série d'expériences relatives au sélénium métallique, la température T° a varié de 60° à 330°. Au-dessous du point de fusion (217°), le sélénium restait pendant son refroidissement, très rapide dans le calorimètre, sous sa forme initiale c'est-à-dire cristallisée grise. Lorsqu'au contraire ce métalloïde avait subi la fusion, il donnait, par la trempe, du sélénium vitreux, lequel possède des chaleurs de refroidissement et des chaleurs spécifiques très différentes de celles du sélénium métallique. L'état final diffère donc dans ces deux cas ce qui correspond à deux courbes différentes des chaleurs de refroidissement. Quant au sélénium cristallisé rouge il ne peut exister qu'au-dessous de 120°. Il en résulte que j'ai dû tracer trois courbes différentes de chaleurs de refroidissement :

a) Celle du sélénium métallique de 60° à 217° ;
b) Celle du sélénium cristallisé rouge de 50° à 80° ;
c) Celle du sélénium vitreux de 50° à 80° et de 217° à 300°.

Voici à titre d'exemple une détermination de chaleur de refroidissement du sélénium métallique à 213° que j'extrais de mon registre d'expériences.

Chaleur de refroidissement du Se métallique à 213°.

Poids de sélénium, 17gr,98.
Poids de l'ampoule, 5gr,44.
Eau du calorimètre, 500 gr. (calor. ordinaire de Berthelot).
Valeur en eau du calorimètre, du thermomètre et de l'équipage flotteur, 18gr,4.
Thermo Baudin au 1/50e de degré (n° 15049).
Température initiale du sélénium, 213°.
A la 11e minute l'ampoule est projetée dans le calorimètre. Voici représentées graphiquement (*fig.* 4) les variations de température de celui-ci.

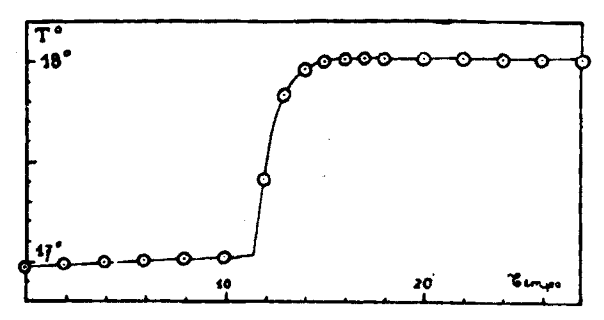


Fig. 4. — Refroidissement du Se à 213°.

On remarquera la très grande rapidité d'obtention de la température maxima. Le sélénium métallique présente en effet une très grande conductibilité calorifique, comparable à celle des métaux. Le sélénium vitreux par contre ne cède sa chaleur que plus difficilement. Toutes choses égales d'ailleurs, en utilisant les mêmes appareils et la même ampoule, il faut deux minutes de plus pour obtenir le maximum de température, lorsque l'on a affaire au sélénium vitreux.

L'élévation de température corrigée est ici de 0°,993. Par un calcul analogue à celui que nous avons indiqué pour le soufre, nous pouvons constater que les 18 gr. de sélénium ont abandonné, en se refroidissant jusqu'à 18°, 293 calories soit 16^{cal},3 par gramme.

Les tableaux suivants renferment les résultats de mes mesures. Q est la quantité de chaleur en cal.-gr. abandonnée par 1 gr. de sélénium se refroidissant de T° à 17° au sein du calorimètre, l'état final étant du sélénium métallique, cristallisé rouge ou vitreux suivant les cas.

Chaleurs de refroidissement du Se metallique.

T°.......	77°8	102°1	119°4	127°3	129°5	132°6	136°3
Q^{cal}.....	4,7	6,76	8,15	8,58	8,91	9,23	9,82
T°.......	141°5	164°4	168°8	186°	199°8	209°3	212°
Q^{cal}.....	9,85	11,8	12,5	13,2	15,1	15,9	16,3

Chaleurs de refroidissement du Se cristallisé rouge.

T	75°5	75°	75°6
Q^{cal}..............	4,57	4,5	4,55

Chaleurs de refroidissement du Se liquide.

T°.....	62°7	84°7	222°	233°	243°7	245°	259°	275°7	297°
Q^{Cal}....	4,69	7,21	23,8	25,0	26,0	26,4	27,5	29,8	31,4

J'ai tracé au moyen de ces données numériques trois branches de courbe relatives chacune à l'une des modifications du sélénium sur le graphique donné ci-dessous, où j'ai porté en abscisses les températures initiales T° auxquelles a été porté le sélénium et en ordonnées la chaleur de refroidissement correspondante, augmentée de la chaleur de transformation de la variété envisagée en sélénium métallique qui est la seule forme stable au-dessous du point de fusion (*fig.* 5).

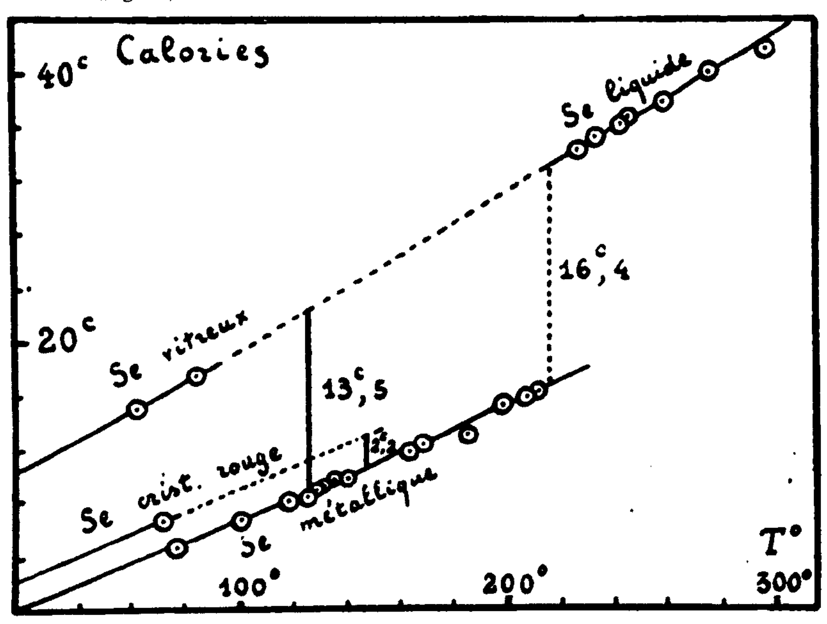


Fig. 5. — Chaleurs de refroidissement du Selenium.

La différence des ordonnées de deux points des courbes ayant même abscisse représente à l'échelle du graphique la chaleur de transformation à la température considérée.

J'ai déterminé directement, au calorimètre, cette chaleur de transformation du sélénium vitreux et du sélénium cristallisé rouge en sélénium métallique en faisant de la calorimétrie à température élevée (130° et 150°) au moyen d'un dispositif particulier rappelant quelque peu celui que Wigand a utilisé pour ses déterminations directes de la chaleur de fusion du soufre monoclinique (1).

(1) Wigand, *Zeit. phys. Ch.*, 1908, t. 63, p. 282.

Le calorimètre consistait en un vase de Dewar argenté, de 150 cc. de capacité, renfermant, comme liquide calorimétrique, 125 cc. d'huile de vaseline, et placé à l'intérieur d'un four électrique à axe vertical. Une spirale de nichrome immergée dans l'huile de vaseline permettait de l'amener au moyen d'un courant électrique à la température désirée et de l'y maintenir. Un thermomètre muni au-dessus de son réservoir d'un disque de nickel permettait d'agiter le liquide calorimétrique et coulissait à cet effet à frottement doux dans le bouchon qui obturait le vase de Dewar. Un tube traversant également ce bouchon et normalement fermé permettait l'introduction de l'ampoule contenant le sélénium (*fig.* 6).

Par le réglage du courant de chauffe on amenait la température à l'intérieur du four à être voisine de 130° et sensiblement invariable ce qui est facile lorsque le courant utilisé ne subit pas de variations continuelles, comme celles du secteur par exemple. Le vase de Dewar est également chauffé intérieurement au moyen d'un courant auxiliaire, fourni par deux accumulateurs en série et est amené à la même température. A ce moment on réduit considérablement l'intensité de ce courant auxiliaire, et on la règle de façon à maintenir la température sensiblement constante. Lorsque ce résultat est obtenu on introduit l'ampoule à sélénium par le tube disposé à cet effet que l'on referme aussitôt après. Le calorimètre cède d'abord au sélénium vitreux une certaine quantité de chaleur pour l'amener à la température de 130°. La transformation s'effectue ensuite avec dégagement de chaleur. On peut suivre sur le thermomètre ces deux phénomènes de sens contraire. De l'échauffement final du calorimètre on déduit l'effet thermique dû à la transformation, la chaleur d'échauffement du sélénium vitreux jusqu'à 130° ayant été déterminée antérieurement. Après l'expérience on en effectue immédiatement une tout à fait semblable mais en introduisant à la place de l'ampoule à sélénium un cylindre de zinc de capacité calorifique connue. Le calorimètre cède de la chaleur à ce cylindre pour l'échauffer jusqu'à la température finale. On en déduit la valeur en eau de l'ensemble du calorimètre, de ses accessoires et de l'huile de vaseline.

Voici les données numériques relatives à cette transformation que j'extrais de mon registre d'expériences.

Chaleur de transformation du Se vitreux en Se métallique.

Valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires :

$$\Sigma mc = 74,2$$

Température à l'intérieur du four, 124°,5.

Température initiale de l'ampoule à sélénium, 17°,7.

Ampoule...	Sélénium	10^gr^,061
	Pyrex................	7,363

Intensité du courant de chauffe du four : 1,05 amp.

Intensité du courant de chauffe de l'huile de vaseline pour maintenir sa température constante à 125°,8 ; 0,4 amp.

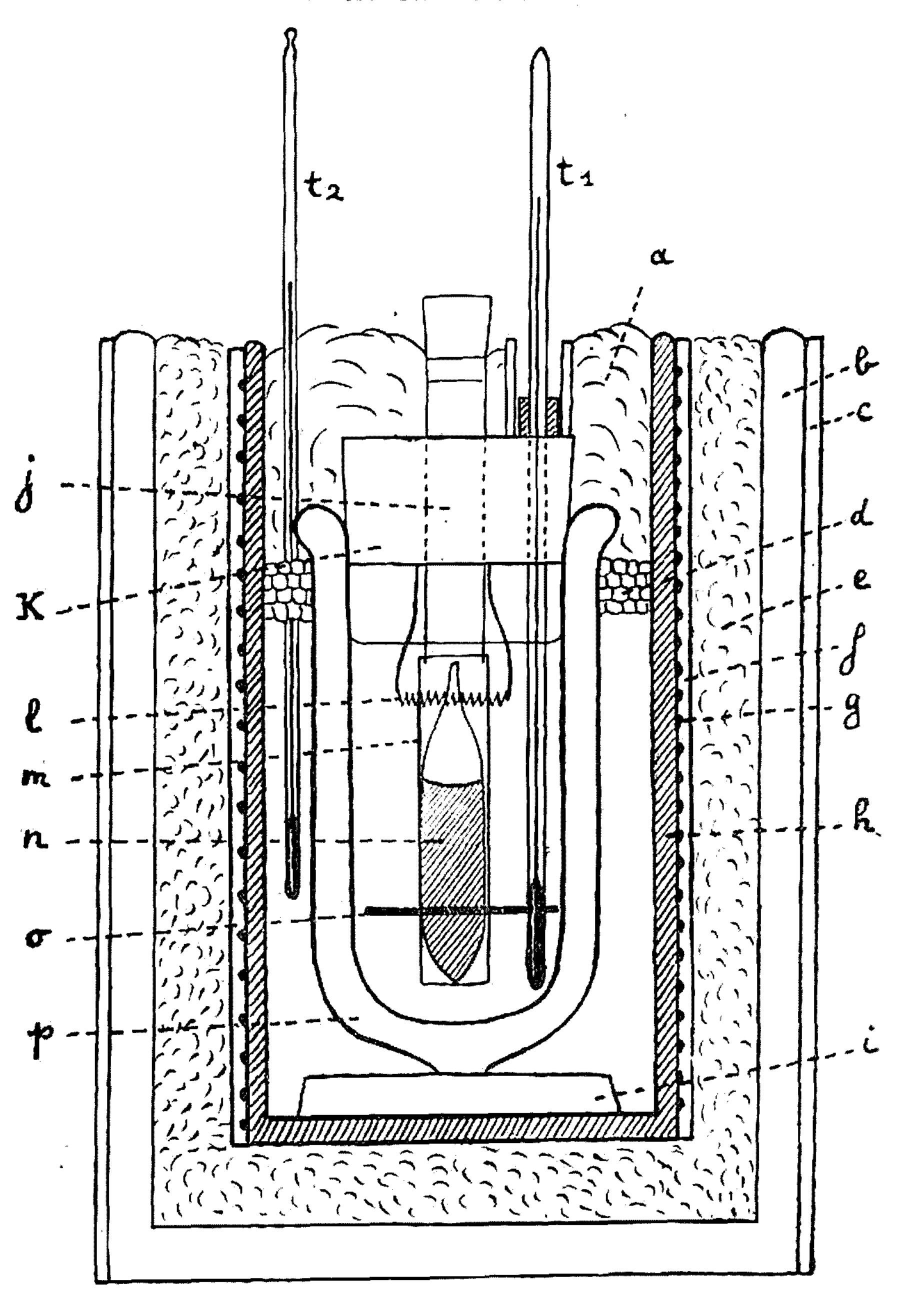


Fig. 6. — Calorimètre pour mesurer les chaleurs de transformation.

t_1 ... Thermomètre calorimétrique.
t_2 ... Thermomètre donnant la température du four.
a ... Ouate.
b ... Vase cylindrique en grès.
c ... Carton d'amiante.
d ... Joint en cordelette d'amiante.
e ... Amiante cardée.
f ... Carton d'amiante.
g ... Fil de chauffage en nichrome de 5/10.
h ... Vase poreux cylindrique.
i ... Support du Dewar en liège.
j ... Tube de verre.
k ... Bouchon de liège.
l ... Résistance chauffante R = 5 ω.
m ... Gaine en toile de cuivre.
n ... Ampoule à sélénium.
o ... Anneau plat pour agiter l'huile de vaseline
p ... Vase de Dewar de 150 cc.

A la 6e minute j'ai introduit l'ampoule dans le calorimètre.

Voici les indications du thermomètre relevées à la lunette de minute en minute.

Temps	Température	Temps	Température
0'	125°80	8'	123°00
1	125,80	9	123,94
2	> 125,80	10	124,00
3	125,80	11	124,00
4	125,50	12	124,00
5	125,80	13	124,00
6	opéré	14	124,00
6 30	123,20	15	124,00
7	122,50	16	124,00
7 30	122,40		

Ces données permettent de construire le graphique suivant (*fig.* 7).

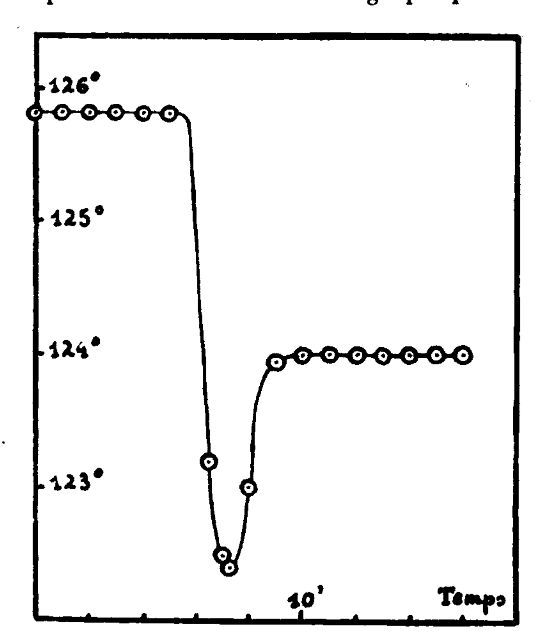


Fig. 7. — Mesure de la chaleur de transformation du Se vitreux.

On distingue parfaitement sur ce graphique les deux phases de l'opération. Tout d'abord le calorimètre cède de la chaleur au sélénium pour l'amener de 17°,7 à 122°,40. A ce moment le sélénium se transforme et cette transformation s'effectue avec un dégagement de chaleur qui remonte la température du calorimètre jusqu'à 124°. La température du calorimère restant constante avant comme après la transformation il est inutile de calculer aucune correction et l'écart de température réel peut être estimé directement.

Nous avons exécuté à plusieurs reprises cette expérience mais en faisant varier la température initiale de l'ampoule à sélénium. Nous avons en particulier exécuté deux expériences où cette ampoule était portée préalablement à 76° et 79°. Dans ce cas on obtient au calorimètre une température finale supérieure de quelques dixièmes de degré à la température initiale, la chaleur de transformation s'étant trouvée supérieure à la chaleur d'échauffement du sélénium vitreux.

Voici les résultats trouvés pour cette chaleur de transformation (en petites calories par gramme) à 125°.

$13^{cal},4$ $13^{cal},1$ $13^{cal},5$ $13^{cal},1$

Soit $1^{Cal},08$ pour Se

Voici d'autre part la chaleur de transformation du sélénium cristallisé rouge (1) en sélénium métallique.

$2^{cal},12$ $2^{cal},32$

Soit $0^{Cal},18$ pour Se

Nous nous sommes assurés, après l'expérience, que la transformation en sélénium métallique était complète en prenant la densité du produit obtenu. Nous avons utilisé la méthode du flacon en prenant comme liquide du toluène. Le sélénium était finement pulvérisé et on faisait le vide au-dessus du flacon de façon à éliminer autant que possible les bulles d'air entraînées par la poudre de sélénium.

Nous avons ainsi obtenu comme densité du produit final 4,78 ce qui correspond bien à une transformation complète. Saunders et Coste indiquent en effet comme densité du sélénium métallique 4,80. On sait, d'autre part, les difficultés éprouvées pour l'exacte connaissance des densités des diverses modifications du sélénium. En ce qui concerne le sélénium cristallisé rouge sa densité était avant l'expérience de 4,41 et après transformation de 4,72.

Les effets thermiques que j'ai donnés plus haut varient évidemment avec la température. C'est ainsi que la chaleur de transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique peut être calculée à chaque température au moyen de la détermination faite vers 125° et des chaleurs spécifiques des deux variétés vitreuse et métallique. Elle augmente avec la température. A 217°, température de fusion, elle se confond avec la chaleur de fusion et est de 16,4 cal-gr.

La chaleur spécifique vraie est donnée par la pente de la tangente à la courbe en chaque point, pour chaque température. La

(1) Je dois ce sélénium cristallisé rouge, dont la préparation au moyen du sulfure de carbone, est particulièrement délicate et laborieuse, à l'extrême amabilité de M. Damiens, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, qui en a préparé de très beaux échantillons et à qui je suis heureux d'adresser mes plus vifs remerciements.

chaleur spécifique moyenne est donnée par les segments de droite tracés sur le graphique (*fig.* 5) qui représentent assez exactement l'ensemble de mes expériences. On a ainsi pour ces chaleurs spécifiques moyennes :

Sélénium	métallique.......	0,078	de 15° à 75°
—	métallique.......	0,084	de 15° à 217°
—	crist. rouge......	0,082	de 15° à 75°
—	vitreux..........	0,106	de 15° à 100°
—	liquide...........	0,118	de 217° à 300°

On voit que les chaleurs spécifiques différencient assez nettement entre elles les diverses variétés de sélénium. On remarquera en particulier que le sélénium cristallisé rouge, intermédiaire par ses propriétés physiques entre le sélénium vitreux et le sélénium métallique, mais beaucoup plus proche de ce dernier, possède également en même temps qu'une chaleur de transformation assez faible une chaleur spécifique comprise entre celles des séléniums vitreux et métallique mais très voisine de cette dernière quantité.

Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.

N° 128. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (IX); par Mlle E. KEPIANKA et L. MARCHLEWSKI (1).

(12.7.1926.)

Dans le présent travail nous nous proposons de présenter les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'absorption que produisent trois acides hydroxybenzoïques isomériques, trois hydroxyphénols, ainsi que trois crésols. Comme dans nos études précédentes, nous avons appliqué la méthode de Hilger. Nous avons comparé à l'œil sur les plaques photographiques, les emplacements dont le degré de noirceur était le même; nous sommes néanmoins de plus en plus convaincus de la nécessité d'employer à l'avenir une méthode donnant de plus fortes garanties d'objectivité.

Toutes les substances étudiées ont été examinées dans des solutions aqueuses, dans certains cas cependant, nous avons eu également recours à des solutions à base d'alcool.

Pour pouvoir comparer plus facilement l'influence des groupes se substituant à un atome d'hydrogène dans le noyau benzénique, nous indiquons encore une fois dans nos diagrammes les courbes d'absorption de l'acide benzoïque et du phénol. Cette dernière substance a été soumise de plus à un examen supplémentaire dans une solution d'alcool.

(1) Présenté dans la séance du 1er février 1926 de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres.

Hydroxy-phénols.

1. — o-*Hydroxy-phénol.*

Solution A. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2992	»	»	0.8	2860	2596	2344
0.1	2923	»	»	0.9	2856	2612	2336
0.2	2904	2495	2432	1.0	2850	2622	2333
0.3	2894	2526	2410	1.1	2846	2630	2325
0.4	2888	2548	2390	1.2	2844	2638	2322
0.5	2880	2564	2370	1.3	2841	2644	2320
0.6	2872	2570	2359	1.4	2840	2664	2316
0.7	2862	2591	2353	1.5	2838	2663	2313

Solution B. Concentration : $0^{mol},0005$ par litre d'eau :

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2934	»	»	0.8	2827	2671	2309
0.1	2895	2512	2402	0.9	2811	2686	2302
0.2	2881	2564	2383	1.0	2796	2701	2295
0.3	2869	2588	2359	1.1	2781	2711	2292
0.4	2861	2609	2348	1.2	»	»	2286
0.5	2855	2628	2333	1.3		»	2280
0.6	2842	2615	2325	1.4	»	»	2273
0.7	2839	2656	2316	1.5	»	»	2270

2. — m-*Hydroxy-phénol.*

Solution A. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2913	»	»	0.8	2823	2613	2343
0.1	2891	»	»	0.9	2820	2628	2340
0.2	2860	2472	2416	1.0	2819	2636	2335
0.3	2852	2527	2391	1.1	2817	2644	2332
0.4	2845	2548	2370	1.2	2815	2648	2328
0.5	2839	2578	2364	1.3	2810	2657	2327
0.6	2831	2585	2355	1.4	2802	2671	2324
0.7	2828	2602	2349	1.5	2795	2690	2319

Solution B. Concentration : $0^{mol},0005$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3031	»	»	0.8	2786	2687	2322
0.1	2880	»	»	0.9	2761	2710	2315
0.2	2860	2519	2396	1.0	»	»	2310
0.3	2846	2571	2368	1.1	»	»	2301
0.4	2836	2600	2354	1.2	»	»	2298
0.5	2831	2628	2342	1.3	»	»	2292
0.6	2820	2650	2332	1.4	»	»	2290
0.7	2808	2680	2327	1.5	»	»	2282

3. — p-*Hydroxy-phénol.*

Solution A. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'eau.
$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3140	»	»	0.8	3031	2692	2381
0.1	3113	»	»	0.9	3030	2701	2371
0.2	3089	2538	2471	1.0	3029	2718	2364
0.3	3080	2583	2455	1.1	3019	2725	2360
0.4	3063	2619	2431	1.2	3011	2735	2358
0.5	3050	2648	2410	1.3	3005	2746	2349
0.6	3046	2665	2395	1.4	2997	2752	2343
0 7	3041	2679	2383	1.5	2994	2756	2339

Solution B. Concentration : $0^{mol},0005$ par litre d'eau.
$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3130	»	»	0.8	2990	2768	2347
0.1	3080	2590	2493	0.9	2975	2782	2337
0.2	3057	2645	2444	1.0	2956	2801	2333
0.3	3040	2664	2412	1.1	2947	2817	2328
0.4	3030	2683	2393	1.2	2934	2843	2322
0.5	3020	2712	2371	1.3	2900	2864	2217
0.6	3010	2731	2363	1.4	»	»	2311
0.7	3001	2752	2355	1.5	»	»	2304

La comparaison des coefficients d'absorption des trois hydroxy-phénols avec l'absorption du phénol, nous apprend que le fait d'introduire le groupe hydroxylique fait sensiblement augmenter l'absorption, sans toutefois modifier essentiellement le caractère de ce phénomène. Dans tous les cas examinés on ne put observer qu'une seule bande d'absorption dont le côté plus fortement réfracté est partout situé à peu près à la même place. Comparé avec la bande d'absorption du phénol, le côté moins réfracté est assez fortement déplacé dans le sens de la partie rouge du spectre ; le déplacement est le plus prononcé lorsqu'il s'agit de l'isomère para et il l'est moins pour l'isomère méta.



Les hydroxy-phénols

CRÉSOLS.

1. — o-*Crésol.*

Solution A. Concentration : 0^{mol},001 par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2904	2487	2356	0.8	2837	2622	2310
0.1	2877	2518	2340	0.9	2833	2636	2307
0.2	2867	2537	2333	1.0	2830	2642	2305
0.3	2857	2558	2327	1.1	2826	2647	2302
0.4	2854	2574	2323	1.2	2822	2659	2301
0.5	2850	2587	2320	1.3	2820	2669	2300
0.6	2848	2599	2317	1.4	2812	2676	2298
0.7	2844	2611	2314	1.5	2806	2683	2294

Solution B. Concentration : 0mol,0005 par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

x	λ Valeurs moyennes			x	λ Valeurs moyennes		
0.0	2890	2501	2357	0.8	2795	2693	2298
0.1	2868	2544	2340	0.9	»	»	2293
0.2	2859	2583	2328	1.0	»	»	2290
0.3	2846	2614	2321	1.1	»	»	2285
0.4	2837	2630	2315	1.2	»	»	2281
0.5	2829	2645	2311	1.3	»	»	2277
0.6	2824	2664	2303	1.4	»	»	2274
0.7	2815	2676	2300	1.5	»	»	2268

Solution C. Concentration : 0mol,001 par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

x	λ Valeurs moyennes			x	λ Valeurs moyennes		
0.0	2870	2405	»	0.8	2797	2599	2297
0.1	2845	2447	2381	0.9	2792	2607	2291
0.2	2829	2481	2358	1.0	2790	2621	2289
0.3	2824	2520	2339	1.1	2788	2637	2283
0.4	2815	2547	2325	1.2	2780	2648	2280
0.5	2812	2555	2319	1.3	2770	2658	2274
0.6	2808	2570	2312	1.4	2760	2670	2272
0.7	2800	2588	2304	1.5	2730	2689	2269

5. — m-*Crésol*.

Solution A. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2902	2466	2387	0.8	2843	2640	2335
0.1	2882	2520	2368	0.9	2840	2652	2334
0.2	2864	2552	2358	1.0	2835	2661	2332
0.3	2858	2575	2355	1.1	2830	2670	2328
0.4	2855	2590	2350	1.2	2822	2683	2324
0.5	2852	2605	2347	1.3	2819	2703	2323
0.6	2848	2619	2342	1.4	2801	2708	2320
0.7	2846	2631	2338	1.5	2767	2720	2316

Solution B. Concentration : $0^{mol},0005$ par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2884	2556	2358	0.8	»	»	2308
0.1	2860	2588	2342	0.9	»	»	2302
0.2	2851.	2616	2336	1.0	»	»	2300
0.3	2845	2637	2333	1.1	»	»	2294
0.4	2841	2664	2323	1.2			
0.5	2827	2677	2322	1.3			
0.6	2820	2707	2314	1.4			
0.7	2801	2723	2312	1.5			

6. — p-*Crésol.*

Solution A. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2970	2501	2398	0.8	2904	2675	2346
0.1	2952	2550	2380	0.9	2898	2680	2345
0.2	2941	2585	2370	1.0	2890	2695	2341
0.3	2930	2605	2365	1.1	2886	2706	2338
0.4	2920	2618	2361	1.2	2880	2705	2335
0.5	2918	2628	2355	1.3	2872	2731	2334
0.6	2918	2648	2352	1.4	2863	2735	2332
0.7	2908	2660	2348	1.5	2840	2753	2331

Solution B. Concentration : $0^{mol},0005$ par litre d'alcool.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2947	»	»	0.8	2816	2756	2325
0.1	2930	2561	2366	0.9	2799	2778	2322
0.2	2926	2612	2355	1.0	»	»	2320
0 3	2920	2644	2350	1.1	»	»	2316
0.4	2905	2662	2343	1.2	»	»	2315
0.5	2890	2692	2340	1.3	»	»	2313
0.6	2881	2706	2335	1.4	»	»	2311
0.7	2857	2727	2330	1.5	»	»	2311

7. — *Phénol.*

Solution A. Concentration : 0 mol,002 par litre d'alcool.

$d = 1/2$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2871	2511	2312	0.8	2820	2631	2290
0.1	2859	2527	2310	0.9	2818	2638	2289
0.2	2852	2540	2310	1.0	2814	2641	2288
0.3	2847	2553	2310	1.1	2812	2643	2288
0.4	2841	2578	2303	1.2	2808	2658	2286
0.5	2838	2588	2300	1.3	2800	2672	2286
0.6	2832	2608	2296	1.4	2792	2683	2286
0.7	2823	2618	2292	1.5	2750	2711	2278

L'absorption que produit le phénol dans une solution d'alcool est un peu plus forte que celle qu'on obtient avec la même substance dissoute dans de l'eau; la bande d'absorption est alors un peu déplacée dans le seus de la partie rouge du spectre. Il fut possible d'observer le même phénomène lorsqu'on se servit d'ortho-crésol. Pour le moment, on ne saurait guère donner une réponse satisfaisante à la question de savoir s'il faut tout simplement attribuer cette différence aux propriétés différentes du solvant ou bien s'il faut l'expliquer par l'action des substances chimiques composées qui se formeraient avec celui-ci.

Le fait d'introduire le groupe méthylique dans une molécule de phénol augmente l'intensité de l'absorption et modifie en même temps quelque peu le caractère de ce phénomène. La bande d'absorption se déplace alors un peu dans le sens de la partie rouge du spectre. C'est lorsqu'il est dans la position para que le groupe méthylique exerce la plus forte action dans le sens indiqué.

Acides hydroxy-benzoiques.

8. — o-*Hydroxy-benzoique*

Solution A. Concentration : $0^{mol},002$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3433	»	»	0.8	3240	2670	2548
0.1	3364	»	»	0.9	3254	2680	2540
0.2	3326	»	»	1.0	3240	2690	2537
0.3	3315	»	»	1.1	3234	2700	2530
0.4	3299	»	»	1.2	3232	2708	2527
0.5	3290	2621	2588	1.3	3228	2711	2524
0.6	3281	2644	2570	1.4	3220	2718	2521
0.7	3271	2661	2555	1.5	3218	»	2518

Solution B. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3341	»	»	0.8	3190	2739	2500
0.1	3306	2620	2580	0.9	3178	2752	2495
0.2	3281	2647	2557	1.0	3171	2759	2491
0.3	3250	2672	2540	1.1	3162	2777	2495
0.4	3230	2690	2522	1.2	3158	2779	2481
0.5	3220	2707	2517	1.3	3145	2788	2479
0.6	3207	2718	2512	1.4	3136	2800	2474
0.7	3199	2725	2508	1.5	3125	2805	2466

Solution C. Concentration : 0^mol^,0001 par litre d'eau.
***d* = 1 cm.**

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.00	3229	2635	2526	0.40	»	»	2400
0.05	3192	2692	2506	0.45	»	»	2387
0.10	3141	2729	2480	0.50	»	»	2384
0.15	3118	2801	2457	0.55	»	»	2377
0.20	3091	2836	2446	0.60	»	»	2370, 2251
0.25	3047	2876	2422	0.65	»	»	2322
0.30	3027	2879	2425	0.70	»	»	2338, 2287
0.35	»	»	2407	0.75			

9. — *Acide* m-*hydroxy-benzoïque.*

Solution A. Concentration : 0^mol^,001 par litre d'eau.
***d* = 1 cm.**

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	3231	»	»	0.8	3099	2748	2538
0.1	3182	»	»	0.9	3088	2761	2531
0.2	3172	2642	2612	1.0	3080	2772	2525
0.3	3158	2663	2584	1.1	3072	2787	2522
0.4	3150	2686	2570	1.2	3061	2794	2516
0.5	3129	2698	2558	1.3	3050	2797	2514
0.6	3122	2715	2548	1.4	3043	2814	2511
0.7	3109	2738	2542	1.5	3034	2832	2509

Solution B. Concentration : 0^mol^,0001 par litre d'eau.
***d* = 1 cm.**

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.00	2980	2733	2490	0.30	»	»	2396
0.05	2937	2788	2468	0.35	»	»	2377
0.10	2922	2821	2455	0.40	»	»	2357
0.15	2907	2840	2438	0.45	»	»	2329
0.20	2880	»	2425	0.50	»	»	2277
0.25	»	»	2410	0.55	»	»	2262

10. — *Acide* p-*hydroxy-benzoïque.*

Solution A. Concentration : $0^{mol},002$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes	α	λ Valeurs moyennes
0.0	3109	0.8	2848
0.1	2912	0.9	2842
0.2	2897	1.0	2842
0.3	2883	1.1	2841
0.4	2871	1.2	2832
0.5	2866	1.3	2832
0.6	2861	1.4	2831
0.7	2851	1.5	2826

Solution B. Concentration : $0^{mol},001$ par litre d'eau.

$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes	α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2940	0.8	2838		
0.1	2888	0.9	2828		
0.2	2882	1.0	2818		
0.3	2863	1.1	2810		
0.4	2852	1.2	2800		
0.5	2850	1.3	2797		
0.6	2843	1.4	2784	2250	
0.7	2840	1.5	2780	2260	2227

Solution C. Concentration : $0^{mol},0001$ par litre d'eau.
$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes			α	λ Valeurs moyennes		
0.0	2871			0.7	2661	2346	2172
0.1	2818			0.8	2635	2368	2164
0.2	2780			0.9	2614	2389	2153
0.3	2757	2241	2223	1.0	2597	2405	2134
0.4	2732	2268	2204	1.1	2576	2430	»
0.5	2709	2295	2186	1.2	2552	2458	»
0.6	2681	2322	2179	1.3	2424	2481	»

11. *Acide benzoïque.*

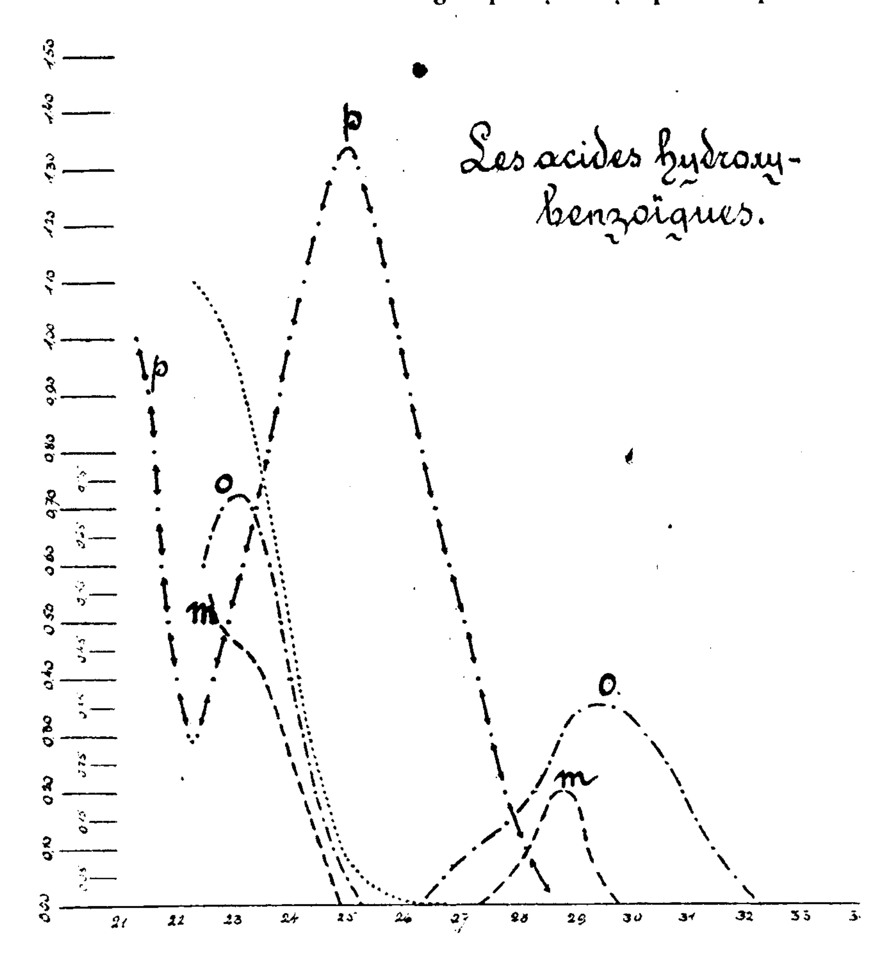
Dans un de nos travaux précédents, nous avons déjà donné les valeurs relatives à l'absorption que donnait l'acide benzoïque dans une solution aqueuse. Pour rendre plus facile la comparaison avec les absorptions des acides hydroxy-benzoïques, nous reproduisons les valeurs de l'absorption obtenues avec de l'acide benzoïque dans une solution plus fortement diluée, c'est-à-dire dans une concentration correspondant à 0,0001 mol. dans un litre.

Solution A. Concentration : $0^{mol},0001$ par litre d'eau.
$d = 1$ cm.

α	λ Valeurs moyennes	α	λ Valeurs moyennes
0.0	2678	0.7	2366
0.1	2491	0.8	2341
0.2	2461	0.9	2326
0.3	2438	1.0	2296
0.4	2422	1.1	2237
0.5	2396	1.2	»
0.6	2379		

Lorsque nous comparons l'absorption que produisent les acides hydroxy-benzoïques et celle de l'acide benzoïque, nous ne tardons pas à nous apercevoir que les groupes d'hydroxyle agissent dans

le sens d'une forte augmentation de l'intensité de l'absorption, surtout dans la partie plus fortement réfractée du spectre. L'influence qu'exerce la position de l'hydroxyle était bathochromique dans tous les cas examinés. Le groupe hydroxylique occupant la



position para, modifie sensiblement le caractère de l'absorption, cependant, contrairement à ce qu'on aurait pu s'attendre, son action est insignifiante. Il nous faut reconnaître également que l'analogie constitutionnelle des quatre acides étudiés ne se manifeste pas par les absorptions observées.

Absorption produite par un mélange d'acide salicylique et d'acide benzoïque.

Dans un de nos travaux précédemment parus, nous avons présenté les résultats qu'avaient donnés des recherches sur l'absorption que produit un mélange de phénol et d'acide ben-

zoïque. Nous nous sommes aperçu qu'il est possible d'exprimer l'absorption par le total des absorptions partielles que produisent les éléments du mélange. Un mélange d'acide salicylique et d'acide benzoïque permet d'observer des résultats analogues. On mélangea les mêmes volumes de solutions contenant 0,002 de mol. par litre, après quoi on étudia l'absorption dans une couche de 1 cm. d'épaisseur. Les valeurs obtenues précédemment furent comparées avec les valeurs interpolées d'après les courbes d'absorptions des différents acides. On put obtenir ainsi les valeurs ci-dessous :

α	λ	
0.0	3375	
0.1	3312	
0.2	3288	
0.3	3288	
0.4	3245	
0.5	3232	2599
0.6	3219	2610
0.7	3215	2617
0.8	3202	2628
0.9	3190	2641
1.0	3190	2656
1.1	3177	2668
1.2	3171	2677
1.3	3168	2688
1.4	3161	2702
1.5	3150	2720

α	λ	Calcul. α	Déviations 0/0	α	λ	Calcul. α	Déviations 0/0
1.5	2520	0.45 + 0.90 = 1.35	11.1	1.5	2720	0.64 + 0.86 = 1.46	2.7
1.4	2522	0.43 + 0.94 = 1.37	2.5	1.4	2702	0.65 + 0.84 = 1.29	8.5
1.3	2525	0.38 + 0.87 = 1.25	4.0	1.3	2688	0.38 + 0.82 = 1.20	8.4
1.2	2532	0.35 + 0.85 = 1.20	0.0	1.2	2677	0.33 + 0.78 = 1.11	7.2
1.1	2542	0.29 + 0.78 = 1.07	3.2	1.1	2668	0.28 + 0.75 = 1.03	6.7
1.0	2553	0.23 + 0.72 = 0.95	5.2	1.0	2656	0.23 + 0.72 = 0.95	4.2
0.9	2562	0.18 + 0.69 = 0.87	3.4	0.9	2641	0.18 + 0.66 = 0.84	7.1
0.8	2572	0.14 + 0.65 = 0.79	1.1	0.8	2623	0.13 + 0.59 = 0.72	11.1
0.7	2582	0.10 + 0.63 = 0.73	4.3	0.7	2617	0.09 + 0.58 = 0.67	4.3
0.6	2590	0.07 + 0.62 = 0.69	1.4	0.6	2610	0.07 + 0.58 = 0.65	8.1

Il n'est pas possible de comparer l'absorption dans la partie moins fortement réfractée du spectre, vu les résultats très incertains que donne la détermination de l'acide benzoïque par rapport à $\lambda = 2900$ et 3400 ($\alpha = 0.0$ à 1.0).

Les résultats que nous venons de présenter s'accordent en général avec les données d'autres auteurs qui se sont occupés de cette question.

Hartley et ses collaborateurs qui avaient étudié les crésols dans une solution d'alcool, ont trouvé les valeurs suivantes :

o-Crésol..................	λ 2609-2836.5
m- —	λ 2653-2863.5
p- —	λ 2609-2918.0

Quant à nous, nous avons obtenu :

o-Crésol..................	λ 2610-2840
m- —	λ 2653-2840
p- —	λ 2609-2924

Pour les hydroxy-phénols, Hartley a trouvé :

o-Hydroxy-phénol........	λ 2653-2831
m- — —	λ 2653-2740
p- — —	λ 2863-2976

Nous avons obtenu :

o-Hydroxy-phénol........	λ 2653-2840
m- — —	λ 2653-2820
p- — —	λ 2863-2910

La différence plus sensible qu'on observe ici n'intéresse que le dérivé méta.

Harley et Hedley ont étudié la façon de se comporter des acides hydroxy-benzoïques. Dans des solutions aqueuses, on réussit à déterminer les maxima dont les valeurs étaient à peu près :

Acide *o*-hydroxy-benzoïque.	Bande I....	λ 3017
	— II...	λ 2390
— *m*- — —	....	λ 2389
— *p*- — —	....	λ 2460

Voici les résultats que nous avons obtenus nous-mêmes :

o-Acide....................	Bande I....	λ 2925
	— II...	λ 2305
m-	....	λ 2905
p-	....	λ 2506

On put noter par conséquent une forte différence pour l'isomère méta. La valeur que nous avons observée nous-même s'accorde bien cependant avec les résultats obtenus par Ley et Engelhardt — λ = 2898.

Lorsque nous comparons l'absorption des trois acides hydroxybenzoïques par nous étudiés, nous sommes frappés de voir la bande du composé para fortement déplacée dans le sens de la partie des ondes les plus courtes du spectre. La bande correspondant à l'éther de l'acide para-benzoïque occupe également une place analogue.

N° 129. — Sur la réduction des combinaisons chromiques par l'hydrogène sous pression et aux températures élevées; par V. N. IPATIEF et B. A. MOUROMTSEF.

(6.8.1926.)

Le but initial de ce travail était d'obtenir un hydrate cristallin de l'oxyde de chrome; pour cela nous avons effectué une série d'expériences de réduction de divers composés chromiques par l'hydrogène sous pression et à hautes températures dans l'appareil d'Ipatief.

Les expériences ont porté sur K^2CrO^4, CrO^3, $Cr^2(SO^4)^3$, $CrCl^3$, en solutions ordinairement bi-normales en milieu neutre, acide ou alcalin. Dans certaines expériences, dans des conditions connues, on obtient de l'*hydrate d'oxyde de chrome cristallisé* Cr^2O^3, H^2O. Par réduction des solutions de K^2CrO^4, CrO^3 et $Cr^2(SO^4)^3$ en présence de SO^4H^2 libre, on a obtenu des combinaisons chromiques complexes très bien cristallisées, qui seront décrites plus loin.

La solution de la combinaison correspondante, 25 cc. comme quantité, était versée dans un tube d'or, qui, à son tour, était placé dans la bombe pour haute pression munie d'un manomètre. Le tube était rempli d'hydrogène à 80-100 atm. et disposé dans un four thermostatique électrique; les expériences étaient faites à une température de 280-300° et la pression de l'hydrogène s'élevait jusqu'à 200 atmosphères. La durée d'une expérience était de 24 à 36 heures. Il est important d'élever lentement la température du four, car alors les cristaux se développent bien; quand le tube est porté brusquement dans le four chauffé, le produit de la réaction est en petits cristaux.

Malheureusement, le produit de la réaction ne s'obtient jamais homogène, et avant de procéder à l'analyse il convient de le séparer par divers moyens de ses mélanges, ce à quoi on réussit dans une certaine mesure, bien que nous n'ayons pas obtenu une purification complète, par manque de dispositifs microscopiques.

Dans la réduction de la solution de K^2CrO^4 en présence de SO^4H^2 libre (25 cc. de la solution du sel et 4 cc. de SO^4H^2 conc.) on obtient un dépôt violet gris formé de petits cristaux pointus lancéolés. Cette matière n'est soluble ni dans les acides, ni dans les alcalis; elle se décompose seulement lorsqu'on la fond avec du carbonate de sodium et du nitre. L'analyse a donné les résultats suivants

43,87 0/0 de Cr^2O^3 ; 35,17 0/0 de SO^3 ; 13,39 0/0 de K^2O

Sur la base de ces données on peut admettre la formule :

$$K^2O.2Cr^2O^3.3SO^3.H^2O$$

On obtient ce corps vers 300° et sous une pression de 80 atmosphères.

Par la réduction de la solution de CrO^3 en présence de SO^4H^2 libre (25 cc. de 2/1 N CrO^3, 2 cc. de H^2SO^4), on a réussi à obtenir un sel complexe de chrome en cristaux très bien formés, de teinte vert sombre, à facettes brillantes, de forme cubique, fréquemment

mâclés ou unis deux à deux. Les acides et les alcalis ne l'altèrent pas; il se décompose par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de nitre. L'analyse indique les constituants suivants : 47,64 0/0 de Cr^2O^3; 36,24 0/0 de SO^3 et 15,40 0/0 de H^2O, ce qui se rapproche assez de la formule $2Cr^2O^3.3SO^3.6H^2O$.

Cette substance a été obtenue vers 280° et sous une pression de 150 a 200 atmosphères; une petite quantité d'oxyde de chrome lui est toujours mélangée.

Dans le but d'obtenir des *combinaisons complexes isomorphes du chrome et du fer*, nous avons effectué une série d'expériences de réduction de solutions contenant un mélange de CrO^3 avec $FeSO^4$ et $Fe^2(SO^4)^3$ en présence de SO^4H^2 libre. Par réduction du mélange d'acide chromique et de sulfate ferrique on obtient un dépôt cristallin, composé de cubes vert foncé, individuels ou mâclés, très bien formés. Les acides ne l'attaquent pas; il est décomposé seulement par fusion avec du carbonate de sodium et du nitre. Les analyses de deux échantillons, les plus homogènes que l'on ait obtenus, ont donné les résultats suivants :

	0/0			0/0	
I	5,81	Fe^2O^3	II	11,32	Fe^2O^3
	47,14	Cr^2O^3		48,41	Cr^2O^3
	31,67	SO^3		35,01	SO^3
	14,27	H^2O		4,35	H^2O

Ainsi, il semble que nous avons affaire à des combinaisons complexes isomorphes contenant du fer et du chrome.

Quand on réduit un mélange d'*acide chromique et de sulfate ferreux* on obtient dans le dépôt des *cristaux cubiques violets*, à faces mates, individuels ou réunis sous forme de trémies; leur composition est analogue à celle des précédents.

Fréquemment on trouve mélangés, aux substances ci-dessus décrites, des cristaux *en forme de bipyramides avec un fort éclat métallique*. Dans un cas on a pu les obtenir séparément, et leur étude qualitative a montré qu'ils sont formés de sulfure de fer (pyrite) avec une quantité insignifiante de chrome (vraisemblablement aussi un mélange isomorphe). Par ébullition avec HCl, ils se dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences, Léningrad.)

N° 130. — Sur quelques complexes de chrome avec les acides aminés; par P. B. SARKAR.

(9.7.1926.)

On sait que certains acides aminés, tels que la glycine, l'alanine, etc., donnent naissance avec des métaux tels que le cuivre, le nickel, le platine, le cobalt, à des sels caractéristiques très stables. MM. Bruni (*Atti. R. Accad. Linc. Roma* (5), t. **13**, II, 26, 1924) et Ley (*Zeit. f. Elektroc.*, t. **10**, p. 954, 1904) ont démontré que ces sels ne donnent pas les réactions normales des ions métalliques corres-

pondants. ils supposent que l'atome métallique central est lié aux radicaux acides les par valences principales aussi bien que par valences auxiliaires. D'après la théorie de coordination ils les ont nommés « *sels complexes internes* ». Pour le sel de cuivre et de glycocolle ils ont donné la formule de constitution suivante :

$$\left[\begin{array}{ccccc} & NH^2 & & NH^2 & \\ H^2C & & & & CH^2 \\ & COO & -Cu- & OOC & \end{array}\right]$$

Les règles générales de chimie organique d'après lesquelles : 1° les dérivés pentacycliques sont très stables, et 2° les dérivés polycycliques ayant plus de six groupements n'ont guère de tendance à se former, s'étendent à la chimie des complexes. Ainsi M. L. Tschugaeff (Recherches sur les composés complexes, Moscou, 1906) a constaté que les α-amino-acides, en particulier, fournissent des sels complexes plus stables que les β-amino-acides et que les γ- et δ-acides n'en donnent point, et M. A. Werner, au cours de son travail classique sur les amino-complexes de cobalt, a signalé que l'éthylènediamine et la triméthylènediamine forment des amino-complexes de cobalt très stables, tandis que la tétraméthylènediamine et la pentaméthylènediamine n'en forment pas. Ces sels complexes internes sont, en général, caractérisés par leurs couleurs anormales, par leurs comportements anormaux en ce qui concerne leur dissociation électrique et leurs réactions analytiques, et par leurs faibles solubilités dans l'eau.

Le sel rouge de chrome et de glycocolle obtenu par MM. Hugounenq et Morel (*C. R.*, 1912, t. **154**, p. 119), en partant de l'hydroxyde de chrome fraîchement précipité et de l'excès de glycocolle, a donné à l'analyse élémentaire, pour chaque atome de chrome, trois radicaux d'acide aminé. MM. Florence et Couture ont aussi récemment préparé ce sel (*Bull. Soc. Chim.*, avril 1926, p. 643-646). Ils lui ont attribué une formule de constitution analogue à celle du composé rhodosochromique de Werner. D'après la théorie de Werner le composé rhodosochromique est représenté comme un complexe, métal-ammonié polynucléaire, ayant deux atomes de chrome liés l'un à l'autre par trois groupes d'hydroxyles, chacun d'eux étant rattaché aux trois molécules d'ammoniaques par les valences auxiliaires. Le sel complexe est donc représenté ainsi :

$$\left[\begin{array}{ccc} & OH & \\ (NH^3)^3 \equiv Cr & -OH- & Cr \equiv (HN^3)^3 \\ & OH & \end{array}\right] X^3$$

où X est un radical négatif monovalent.

Dans la formule proposée par ces auteurs pour le sel rouge, si l'on suppose que les molécules de glycocolle se comportent comme les molécules *neutres* d'ammoniaque, les valences principales d'un des atomes de chrome ne sont pas satisfaites. Même le mécanisme de la formation du composé ne *peut* être expliqué. Les auteurs n'ayant pas tenu compte du fait qu'il s'agit d'une double décomposition. En 1910, M. Tschugaeff a préparé un sel rouge de chrome à

partir de chlorure chloropurpuréo chromique et de glycocolle :

$$\left[Cr \begin{matrix} (NH^3)_5 \\ Cl \end{matrix}\right]Cl^2 + 3 \begin{matrix} NH^2 \\ HOOC \end{matrix}\!\!>\!CH^2 \longrightarrow$$

$$Cr\left(\begin{matrix} OOC \\ NH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH^2\right)^3 + 3\,NH^4Cl + 2\,NH^3$$

Ce sel rouge est très stable, se décomposant seulement au-dessus de 300° C, inaltérable par NH^3 et par les alcalins caustiques à la température ambiante. Les acides minéraux le décomposent seulement à la température d'ébullition. Cette stabilité remarquable et la couleur anormale de ce sel permettent de l'envisager comme un sel complexe interne. Le sel, décrit par MM. Florence et Couture, *peut* être considéré comme le même sel hydraté dont la formule de constitution représentée dans le système de Werner serait :

$$\left[\begin{matrix} H^2C\!<\!\begin{matrix} COO \\ NH^2 \end{matrix}\!>\!Cr\!<\!\begin{matrix} COO \\ NH^2 \end{matrix}\!>\!CH^2 \\ OOC\!<\quad\quad>\!NH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right] 1,5\,H^2O \quad P.M. = 301$$

Calculé pour la formule	%	Trouvé par MM. Florence et Couture	
Cr..........	17.27	Cr..........	17.3
N..........	13.95	Cr..........	13,91
H^2O..........	8.97	H^2O..........	8.13

Le chiffre pour H^2O est trop faible parce que les auteurs ont déterminé l'eau par chauffage à 180° C.

Le mécanisme de formation est représenté par l'équation :

$$Cr(OH)^3 + 3 \begin{matrix} HOOC \\ H^2N \end{matrix}\!\!>\!CH^2 \longrightarrow Cr\left(\begin{matrix} NH^2 \\ OOC \end{matrix}\!\!>\!CH^2\right) + 3\,H^2O$$

Le sel de chrome et de l'asparagine décrit par MM. Florence et Couture *peut* être pareillement représenté par la formule :

$$\left[\begin{matrix} NH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}HC\!<\!\begin{matrix} NH^2 \\ COO \end{matrix}\!>\!Cr\!<\!\begin{matrix} NH^2 \\ OOC \end{matrix}\!>\!HC\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ OOC\!<\quad\quad>\!NH^2 \\ CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH^2 \end{matrix}\right] 1,5\,H^2O$$

P.M. = 472

Calculé pour la formule	%	Trouvé par MM. Florence et Couture	
Cr..........	11.0	Cr..........	10.9
N..........	17.8	N..........	17.8
H^2O..........	5.72	H^2O..........	5.20

La même remarque peut être faite pour le chiffre de H^2O, comme le cas précédent.

La formule de constitution, attribuée par les auteurs au sel violet de chrome et de glycocolle, ne satisfait pas à la théorie de Werner. Celle-ci exige, en effet, que le sel diroséo ait un ion complexe positif trivalent de formule :

$$\left[Cr \begin{matrix} (H^2O)^2 \\ (NH^3)^4 \end{matrix} \right]^{+++}$$

D'ailleurs, les données analytiques apportées par MM. Florence et Couture contredisent la formule proposée. Ces données exigent pour chaque atome de chrome deux molécules d'acide aminé.

Suivant, nous aussi, le mode opératoire de MM. Hugounenq et Morel, nous avons préparé le sel violet de chrome et de glycocolle. Nos résultats d'analyse — (2 groupes d'hydroxyles et 4 radicaux d'acide aminé pour 2 atomes de chrome) — correspondent exactement à ceux trouvés par MM. Hugounenq et Morel, calculé pour la formule :

$$\left[Cr^2 \begin{matrix} (OH)^2 \\ (NH^2\text{-}CH^2\text{-}COO)^2 \end{matrix} \right]$$

	0/0
Cr^2O^3	35.02
Trouvé : Cr^2O^3 ..	34.97

Cette composition est aussi celle d'un sel basique obtenu par M. Tschugaeff en chauffant à l'ébullition la glycine et le chlorure vert de chrome en présence de NH^4OH. Ce sel est également formé d'aiguilles microscopiques, violettes, insolubles. Dès lors, la question se pose de savoir si ce sel est un complexe interne mononucléaire de la forme :

```
[                        OH                 ]
[                       /                   ]
[        NH²          /     NH²             ]
[  H²C <      > Cr <          > CH²         ]
[        COO          OOC                   ]
```

ou un complexe interne binucléaire de la forme :

```
[        COO              OH               OOC          ]
[  H²C <      > Cr -----        ----- Cr <      > CH²   ]
[        NH²              OH               NH²          ]
[            /    \                   /    \            ]
[        COO        NH²      OOC            NH²         ]
[            \     /            \          /            ]
[              CH²                 CH²                  ]
```

Dans la première formule, bien que les valences principales de chrome soient satisfaites, la saturation coordonnée de l'atome central n'est pas atteinte, l'indice est cinq au lieu de six. Si nous y introduisons une molécule d'eau, afin de satisfaire les exigences de l'hexa-coordination, les pourcentages de composition sont changés. Donc, la deuxième formule est préférable. A cause de l'insolubilité de ce composé on ne peut pas employer la méthode cryoscopique pour la détermination du poids moléculaire.

La formule proposée par MM. Florence et Couture pour le sel

chloro-hydro-glycocolle de chrome est aussi inacceptable ; le composé roséo-purpuréo chromique de Werner contient un cation complexe trivalent, tandis que les auteurs représentent ce sel comme un non-électrolyte.

La formule de ce composé peut être :

Soit : $\left[\begin{array}{c} H^2O \quad Cl \\ COO—Cr—OOC \\ \qquad\qquad\qquad CH^2 \\ CH^2—NH^2 \quad NH^2 \end{array} \right]$, $2H^2O$, 2 glycine

Soit : $\left[\begin{array}{c} H^2O \quad H^2O \\ COO—Cr—OOC \\ \qquad\qquad\qquad CH^2 \\ CH^2—NH^2 \quad NH^2 \end{array} \right]$ Cl, H^2O, 2 glycine

selon que l'atome de chlore est dissimulé ou non.

Dans les deux cas, ce sel contiendrait deux molécules de glycine d'addition. Comme les auteur n'ont pas décrit les propriétés du sel, il est actuellement impossible de choisir entre les deux représentations :

Calculé pour la formule	0/0	Trouvé par MM. Florence et Couture	
Cr	11.8	Cr	11.43
N	12.74	N	13 1
Cl	8.0	Cl	7.84
H^2O	12.29	H^2O	12.31

Dans les sels complexes internes, on suppose que le métal central est lié aux radicaux acides par les valences principales, aussi bien que par les valeuces auxiliaires. Ainsi, quand les valences auxiliaires sont fortes on *peut* inférer que le métal ne se comportera pas analytiquement de la manière normale. Par conséquent ces sels complexes accuseraient à la cryoscopie des poids moléculaire normaux et seraient à peine doués de conductibilité électrique en solution aqueuse. Ces prévisions ont été pleinement vérifiées par M. Bruni et par M. Ley dans divers cas. La concentration de l'ion cuivrique dans la solution aqueuse du sel complexe interne de cuivre et de glycocolle a été trouvée par ces auteurs infiniment petite. A cause de la faiblesse des valences auxiliaires de Ni, le sel complexe de Ni et de glycocolle est moins stable que celui de cuivre. Étant donné que les valences auxiliaires de chrome sont plus fortement prononcées que celles du cuivre, on *peut* s'attendre à ce que le sel de chrome soit le plus stable des deux. Cette prévision est vérifiée par les propriétés de ces sels. Les sels ordinaires de chrome sont, en général, verts ou violets, tandis que les sels de chrome et de glycocolle sont pourpres ou rouges. Ils sont très peu solubles dans l'eau. Les acides minéraux et les alcalis caustiques, à la température ordinaire, n'ont aucune action sur eux.

N° 131. — Sur quelques composés du gadolinium; par P. B. SARKAR.

(23.7.1926.)

Les sels du gadolinium ont été décrits principalement eu 1900 par M. Benedicks (*Zeit. anorg. chem.*, 1900, t. **22**, p. 393). Dans la présente communication l'étude en détail des composés du gadolinium a été faite avec de la gadoline extrêmement pure que M. le professeur Urbain a bien voulu me confier.

Formiate du gadolinium : $Gd(COOH)^3$. — La gadoline est dissoute dans l'acide azotique dilué et ensuite précipitée à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque. L'hydroxyde est dissout ensuite dans l'acide formique dilué. La solution est évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont redissouts et recristallisés dans de l'acide formique très dilué. Ils sont ensuite séchés sur la potasse. La solubilité dans l'eau du formiate de gadolinium est comprise entre celle de formiates des terres cériques et des formiates des terres yttriques.

Analyse. — 0gr,3848 ont donné 0gr,2384 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 61,95 0/0. — Calculé pour la formule $Gd(COOH)^3$: Gd^2O^3, 62 0/0.

Le sel est par conséquent anhydre.

Tartrate du gadolinium. — Le gadolinium donne naissance au sel acide et aussi au sel neutre.

Sel acide : $HGd(C^4H^4O^6)^2,2H^2O$. — A une solution d'acétate de gadolinium a été ajoutée une solution d'acide tartrique. Le précipité volumineux formé, devient cristallin après un séjour de quelque temps au bain-marie en remuant de temps en temps. Les cristaux sont ensuite essorés, lavés et séchés à l'air.

Analyse. — 0gr,6238 ont donné 0gr,2310 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 37 0/0; 0gr,6238 ont donné 0gr,1621 H^2O; H, 2,91 0/0 et 0gr,4271 CO^2; C, 18,7 0/0. — Calculé pour $HGd(C^4H^4O^6)^2,2H^2O$: Gd^2O^3, 36,91 0/0; H, 2,65 0/0; C, 19,5 0/0.

Il est intéressant de noter que la composition du sel correspondant de bismuth est exactement la même.

Tartrate normal : $Gd^2(C^4H^4O^6)^3,5H^2O$. — A une solution neutre de nitrate de gadolinium une solution de tartrate d'ammonium a été ajoutée, goutte à goutte, jusqu'à ce que la précipitation soit complète. Il faut éviter l'excès de réactif parce que le précipité est soluble dans cet excès. Après quelques heures de séjour au bain-marie on remue de temps en temps, le précipité d'abord volumineux devient cristallin. Il est essoré, lavé avec l'eau froide et ensuite séché à l'air.

Analyse. — 0gr,3255 ont donné 0gr,1386 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 42,68 0/0; 0gr,5053 ont donné 0gr,1187 H^2O; H, 2,63 0/0 et 0gr,3108 CO^2; C, 16,77 0/0. — Calculé pour $Gd^2(C^4H^4O^6)^3,5H^2O$: GdO^3, 42,71 0/0; H, 2,61 0/0; C, 16,91 0/0.

Citrate du gadolinium. $Gd(C^6H^5O^7),5H^2O$. — L'acide citrique donne toujours naissance au sel normal. A une solution d'acétate de gadolinium une solution d'acide citrique diluée est ajoutée, goutte à goutte, jusqu'à ce que la précipitation soit complète.

Après un séjour au bain-marie de quelques heures le précipité, d'abord amorphe, devient cristallin. Il est très peu soluble dans l'eau.

Analyse. — 0gr,5402 ont donné 0gr,2237 Gd^2O^3 ; Gd^2O^3, 41.41 0/0 ; 0gr,5387 ont donné 0gr,3318 CO^2 ; C, 16,8 0/0 et 0gr,1570 H^2O ; H, 3,24 0/0. — Calculé pour le pentahydrate : Gd^2O^3, 41,55 0/0 ; C, 16,5 0/0 ; H, 3,43 0/0.

Le produit séché à l'air perd une molécule d'eau quand on le sèche dans le vide. Le sel tétrahydré peut être encore obtenu par le procédé suivant. A une solution d'acétate de gadolinium on ajoute soigneusement, goutte à goutte une solution d'acide citrique jusqu'à ce que le précipité d'abord formé se dissolve. La solution est ensuite mise au bain-marie et quelque temps après le sel cristallin précipite. Il est essoré, lavé avec de l'eau froide et séché à l'air.

Analyse. — 0gr,4988 ont donné 0gr,2148 Gd^2O^3 ; Gd, 37,36 0/0 ; 0gr,3086 CO^2 ; C, 16,87 0/0 et 0gr,1341 H^2O ; H, 3,01 0/0. — Calculé pour le tétrahydrate : Gd, 37,59 0/0 ; C, 17,21 0/0 ; H, 3,13 0/0.

L'acétylacétonate du gadolinium. $Gd(CH^3.CO.CH.CO.CH^3)^3$, $3H^2O$. — A une solution neutre de chlorure de gadolinium on ajoute une solution d'acétylacétone un peu ammoniacale. L'acétylacétonate du gadolinium, cristallin, à peine soluble dans l'eau, précipite. Il est essoré, lavé et séché à l'air. On le fait cristalliser d'abord dans le chloroforme et finalement dans l'alcool à 80°. Il fond à 143°,5-145° C. Le point de fusion n'est pas net. M. Biltz avait déjà constaté des faits de ce genre pour acétylacétonates de terres rares du groupe cérique. Les cristaux sont rhombiques. Ils ne peuvent être sublimés sans décomposition.

Analyse. — 0gr,1470 ont donné 0gr,0524 Gd^2O^3 ; Gd^2O^3, 35.65 0/0. — Calculé pour le trihydrate : Gd^2O^3, 35,67 0/0.

Nitrate. — M. Benedicks a décrit deux sels, l'un ayant la formule $Gd(NO^3)^3,6\ 1/2H^2O$ et l'autre $Gd(NO^3)^3,5H^2O$. Nous n'avons pas pu confirmer la première qui nous paraît discutable. Au lieu $6\ 1/2H^2O$, nous avons trouvé $6H^2O$. Quand on évapore une solution concentrée neutre de nitrate de gadolinium, soit sur l'acide sulfurique, soit spontanément à l'air, de gros cristaux tricliniques se séparent. En tube scellé, le sel fond dans son eau de cristallisation à 91° C.

Analyse. — Echantillon : I. 0gr,5150 ont donné 0gr,2067 Gd^2O^3 ; Gd^2O^3, 40,13 0/0. — Echantillon : II. 0gr,7868 ont donné 0gr,3155 Gd^2O^3 ; Gd^2O^3, 40,10 0/0. — Calculé pour le hexhahydrate : Gd^2O^3, 40,17 0/0.

Le sel hexahydraté est déliquescent et soluble dans l'eau et l'alcool. Le sel pentahydraté se présente sous forme de prismes dans l'acide azotique concentré. Il fond à 92° C.

Nitrate basique. $3Gd^2O^3,4N^2O^5,2OH^2O$ ou $5(GdO)NO^3,Gd(NO^3)^3,2OH^2O$. — Le nitrate de gadolinium est chauffé dans une capsule de porcelaine à 320° C. Le sel fond d'abord et commence à dégager les oxydes d'azote. Il est remué constamment avec une baguette de verre, jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes cessent de se dégager. Après refroidissement, la masse vitreuse est reprise par de

l'eau bouillante qui la dissout presque totalement. La solution rapidement filtrée est laissée en repos. Le lendemain les cristaux de nitrate basique se séparent et sont ensuite essorés, lavés avec de l'alcool et séchés à l'air. Ils sont stables à l'air et non hygroscopiques. Contrairement au nitrate normal qui fond et donne une cendre volumineuse, le nitrate basique ne fond pas et conserve sa forme originale quand on le chauffe.

Analyse. — Echantillon : I. 0gr,8164 ont donné 0gr,4710 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 57,7 0/0. — Echantillon II. 0gr,3344 ont donné 0gr,1930 Gd^2O^3, 57,7 0/0. 0gr,4885 ont donné 0gr,7779 nitrate de Nitron; HNO^3, 26,76 0/0. — Calculé pour la formule ci-dessus : Gd^2O^3, 57,86 0/0; HNO^3, 26,8 0/0.

Le nitrate basique est insoluble dans l'alcool, mais il se décompose et s'hydrolyse quand on le chauffe dans l'eau bouillante. Cependant il se dissout dans la solution de nitrate de gadolinium et peut être cristallisé dans cette solution. Il est intéressant d'observer que de l'étude du système $Y^2O^3.N^2O^5.H^2O$ à 25° C. MM. James et Pratt (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 873-879) ont obtenu le seul nitrate basique d'yttrium ayant la composition $3Y^2O^3,4N^2O^5,20H^2O$. Le gadolinium qui appartient au groupe yttrique fournit le même nitrate basique.

Bromate. $Gd(BrO^3)^3,9H^2O$. — La double décomposition a été effectuée entre les quantités pesées de sulfate de gadolinium et de bromate de baryum. La solution, après avoir été débarrassée du précipité de sulfate de baryum, est abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique et elle cristallise. Les cristaux sont dissous dans une quantité minimum d'eau et recristallisés comme précédemment. On peut encore obtenir le bromate en jolis petits cristaux en versant une solution saturée dans un excès d'alcool (90 0/0). Le liquide est bientôt parsemé de petits cristaux. Ils sont inaltérables dans l'air. Le point de fusion est 80° C.

Analyse. — 0gr,2688 ont donné 0gr,0692 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 25,74 0/0. — Calculé pour $Gd(BrO^3)^3.9H^2O$: Gd^2O^3 25,77 0/0.

A une température un peu plus élevée que le point de fusion, c'est-à-dire à 85° C, ce sel commence à se décomposer. A cause du dégagement des gaz, la masse se gonfle et devient brune.

Avec de l'eau, le produit donne naissance à un vif dégagement de brome. La décomposition a été quantitativement étudiée. La disposition suivante est adoptée : Une quantité pesée du produit est traitée goutte à goutte par l'eau, et le brome dégagé est chassé par un courant d'azote dans les solutions d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé par l'hyposulfite de sodium. Quand la solution dans le premier récipient devient incolore, on la verse dans un gobelet contenant de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. L'iode libéré de nouveau est dosé comme précédemment. On dose ensuite la quantité totale de gadolinium. De ces trois données, on peut déduire les pourcentages d'hypobromite formé et de bromate non décomposé.

Analyse. — Calculé : Hypobromite, 21,88 0/0; bromate, 59,62 0/0; la gadoline totale, 35,8 0/0. — Trouvé : Hypobromite, 21,74 0/0; bromate, 60,12 0/0; la gadoline totale, 35,2 0/0.

Par le chauffage prolongé pendant quelques semaines à 90° C, 44 0/0 de bromate se décomposent en hypobromite avec dégagement de brome et d'oxygène.

Sulfocyanure de gadolinium. $Gd(SCN)^3,7H^2O$. — Il est préparé par la double décomposition des quantités calculées de sulfate de gadolinium octahydraté et de sulfocyanure de baryum. La solution filtrée est évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel est déliquescent, très soluble dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — 0gr,29 ont donné 0gr,3190 SCNAg; SCNAg, 38,4 0/0 et 0gr,1143 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 39,4 0/0. — Calculé pour le heptahydrate : SCN, 38,05 0/0; Gd^2O^3, 39,64 0/0.

Sel double de sulfocyanure de gadolinium et de cyanure de mercure. $Gd(SCN)^3, 3Hg(CN)^2, 12H^2O$. — On mélange à chaud deux solutions de sulfocyanure de gadolinium et de cyanure de mercure dans la proportion de 1 mol. à 3 mol. et on les laisse refroidir et évaporer au-dessus de l'acide sulfurique. De beaux cristaux commencent à se séparer qui sont ensuite essorés, lavés avec un peu d'eau froide et séchés à l'air. Ils sont inaltérables à l'air, plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid.

Analyse. — 0gr,5724 ont donné 0gr,3060 SHg; Hg, 46,1 0/0 et 0gr,0795 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 13,88 0/0. — Calculé pour la formule : Hg, 46,1 0/0; Gd^2O^3, 13,89 0/0.

Orthophosphate. $GdPO^4,5 1/2H^2O$. — A une solution froide, concentrée de Na^2HPO^4, légèrement ammoniacale, est ajoutée, en remuant constamment, une solution de chlorure de gadolinium dans l'eau. Un fort précipité gélatineux se forme immédiatement. Il doit être remué de temps en temps et laissé en repos pendant une semaine, alors il devient cristallin, après quoi il est essoré, lavé et séché comme d'habitude.

Analyse. — 0gr,4202 ont perdu en chauffant 0gr,1156 de poids, H^2O, 27,5 0/0; 0gr,2971 ont donné 0gr,1532 Gd^2O^3, Gd^2O^3, 51,51 0/0. — Calculé pour la formule : H^2O, 28,1 0/0; Gd^2O^3, 51,6 0/0.

Il peut être aussi préparé par addition d'acide phosphorique à une solution de chlorure ou nitrate de gadolinium, suivi d'une évaporation au bain-marie. Après avoir repris le résidu par l'eau, il reste une poudre blanche presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide phosphorique et dans d'autres acides minéraux.

Iodate. $Gd(IO^3)^3,5 1/2H^2O$. — A une solution de chlorure de gadolinium, on ajoute une solution de $NaIO^3$ en remuant énergiquement. Un précipité granuleux instantané prend naissance. Il est essoré, lavé avec de l'eau et séché à l'air.

Analyse. — 0gr,3668 donnent 0gr,0834 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 22,74 0/0; 0gr,3085 équivalent 75,6 cc. (N/10) hyposulfite de sodium; H^2SO^3, 67,85 0/0. — Calculé pour $Gd(IO^3)^3$, 5 1/2 H^2O : Gd^2O^3, 23,1 0/0; H^2SO^3, 67,6 0/0.

Ce sel est microcristallin, très peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide azotique concentré. Il diffère absolument des iodates de zirconium et de thorium.

Perchlorate. $Gd(ClO^4)^3, 8H^2O$. — L'hydroxyde de gadolinium fraî-

chement précipité est dissous dans une solution diluée d'acide perchlorique. La cristallisation est réalisée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel est extrêmement déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Analyse. — 0gr,4967 ont donné 0gr,1515 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 30,5 0/0. — Calculé pour l'octahydrate Gd^2O^3 : 30,23 0/0.

Periodate. $GdIO^5$, 4 H^2O. — A une solution d'acétate de gadolinium, une solution d'acide periodique est ajoutée. Le précipité gélatineux formé d'abord devient rapidement cristallin par l'agitation.

Analyse. — 0gr,3640 donnent 0gr,1506 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 41,37 0/0; 0gr,3640 équivalent 66cc,5 d'hyposulfite de sodium (N/10) I^2O^7, 41,8 0/0. — Calculé pour $GdIO^5$, 4 H^2O : Gd^2O^3, 41,55 0/0; I^2O^7, 41,94 0/0.

Chlorate. $Gd(ClO^3)^3$, 10 H^2O. — Une double décomposition est effectuée entre des quantités calculées de sulfate octahydraté de gadolinium et de chlorate de baryum. La solution filtrée est évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel cristallise en aiguilles incolores qui sont très déliquescentes.

Analyse. — 1gr,062 ont donné 0gr,3266 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 30,62 0/0. — Calculé pour le décahydrate Gd^2O^3 : 30,81 0/0.

Oxalate double avec $K^2C^2O^4$. — A une solution concentrée de de $K^2C^2O^4$ on ajoute, goutte à goutte, une solution de chlorure de gadolinium en remuant vigoureusement. Un précipité volumineux se forme qui, après quelque temps devient cristallin par l'agitation. Il est essoré, lavé et séché comme d'habitude.

Analyse. — 0gr,4736 ont donné 0gr,0950 SO^4K^2; SO^4K^2, 20,05 0/0 et 0gr,1937 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 40,68 0/0; 0gr,620 dissous dans l'acide sulfurique équivalent 60 cc. $KMnO^4$ (N/10); C^2O^4, 39,88 0/0. — Calculé pour $KGd(C^2O^4)^2$ 4 H^2O, SO^4K^2, 19,6 0/0; Gd^2O^3, 40,8 0/0; C^2O^4, 39,6 0/0.

Il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'acide sulfurique dilué.

Carbonate double avec CO^3K^2. — A une solution concentrée de CO^3K^2, on ajoute, en remuant constamment, une solution concentrée de chlorure de gadolinium. Un précipité gélatineux d'abord formé, après 2 ou 3 jours de contact avec l'eau-mère se transforme peu à peu en cristaux brillants et soyeux. Il est traité comme précédemment.

Analyse. — 0gr,7418 ont donné 0gr,3175 Gd^2O^3, 42,8 0/0: 0gr,6632 ont donné 0gr,1366 SO^4K^2; SO^4K^2, 20,6 0/0; CO^2, 20,65 0/0. — Calculé pour CO^3K^2, $(CO^3)^3Gd^2$, 12 H^2O : Gd^2O^3, 42,72 0/0; SO^4K^2, 20,5 0/0; CO^2, 20,73 0/0.

Carbonate double avec $CO^3(NH^4)^2$. — On le prépare comme les précédents.

Analyse. — Trouvé : Gd^2O^3, 54,6 0/0; NH^3, 5,28 0/0 ; CO^2, 26 0/0. — Calculé pour la formule $(NH^4)^2CO^3.Gd^2(CO^3)^3.4H^2O$: Gd^2O^3, 54,7 0/0; NH^3, 5,12 0/0; CO^2, 26,5 0/0.

Carbonate double avec CO^3Na^2 : $Na^2CO^3,Gd^2(CO^3)^3$, 13 H^2O.

Analyse. — Trouvé : Gd^2O^3, 43,44 0/0; CO^2, 20,9 0/0; Na, 5,85 0/0. — Calculé : Gd^2O^3, 43,44 0/0; CO^2, 21,08 0/0; Na, 5,51 0/0.

Les carbonates doubles de sodium et d'ammonium sont plus insolubles que ceux de potassium.

Ferrocyanure. — En mélangeant les solutions de ferrocyanures de potassium et de nitrate de gadolium, on obtient un précipité blanc, amorphe, qui est ensuite lavé avec de l'eau et séché à l'air.

Analyse. — Trouvé : Gd^2O^3 36,4 0/0; Fe^2O^3, 16,5 0/0. — Calculé pour KGd $[FeCy^6]$, 5 H^2O : Gd^2O^3, 36,1 0/0; Fe^2O^3, 16,5 0/0.

Ferricyanure. — A une solution de ferricyanure de potassium on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'un léger trouble apparaisse. On le fait disparaître en ajoutant goutte à goutte de l'eau. Une solution de nitrate de gadolinium est ensuite versée dans cette solution qui change de couleur. Quelque temps après, un sel de couleur rouge foncé se sépare. Il est essoré, lavé avec l'alcool dilué et finalement avec l'alcool absolu, puis séché à l'air.

Analyse 0gr,4618 ont donné 0gr,1875 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 40,47 0/0; 0gr,1581 ont donné 0gr,0640 Fe^2O^3; Fe^2O^3, 17,37 0/0. — Calculé pour $Gd[FeCy^6]$, 4 1/2 H^2O : Gd^2O^3, 40,26 0/0; Fe^2O^3, 17,7 0/0.

Sulfite. — Deux sulfites cristallins avec 12 et 11 molécules d'eau ont été obtenus. Le premier est préparé par la double décomposition entre le nitrate de gadolinium et de sulfite de sodium.

Analyse. — 0gr,4565 ont donné 0gr,41 SO^4Ba; S, 12,4 0/0 et 0gr,2151 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 47,09 0/0. — Calculé pour $Gd^2(SO^3)^3$, 12 H^2O : S, 12,46 0/0; Gd^2O^3, 47,05 0/0.

Le produit 11-hydraté est obtenu en traitant la gadoline en suspension dans l'eau par le gaz SO^2 jusqu'à ce que l'oxyde soit entièrement dissous. Par addition d'alcool en quantité suffisante des cristaux de sulfite sont formés le lendemain. Ils ont été essorés, lavés avec de l'eau et finalement avec de l'alcool absolu, puis séchés à l'air.

Analyse. — 0gr,463 ont donné 0gr,4360 SO^4Ba; S, 12,93 0/0 et 0gr,2230 Gd^2O^3; Gd^2O^3, 48,17 0/0. — Calculé pour $Gd^2(SO^3)^3$, 11 H^2O : S, 12,75 0/0; Gd^2O^3, 48,17 0/0.

Chromate. — Des essais effectués en vue de préparer le chromate normal par double décomposition entre le nitrate de gadolinium et le chromale de potassium en quantité calculée ont toujours donné le chromate double de composition K^2CrO^4, $Gd^2(CrO^4)^3$, $7H^2O$.

A une solution concentrée du nitrate de gadolinium ou ajoute en remuant constamment, une solution contenant la quantité calculée de chromate de potassium. Le précipité gélatineux formé d'abord, au contact de l'eau-mère, devient peu à peu cristallin. Il est toujours souillé d'un peu de sel basique. Par conséquent on le met en digestion, pendant quelque temps, avec une solution diluée d'acide chromique et ensuite il est essoré, lavé avec de l'eau froide et séché à l'air.

Analyse. — Trouvé : Gd^2O^3, 36,73 0/0; SO^4K^2, 17,59 0/0; CrO^4, 47,03 0/0. — Calculé pour la formule K^2CrO^4, $Gd(CrO^4)^3$, 7 H^2O : Gd^2O^3, 36,89 0/0; SO^4K^2, 17,72 0/0; CrO^4, 47,12 0/0.

L'autre chromate double de formule $2Gd^2(CrO^4)^3$, $5K^2CrO^4$, $10H^2O$

a été isolé par addition d'une solution du nitrate de gadolinium à une solution presque saturée de chromate de potassium.

Analyse. — Trouvé : Gd^2O^3, 29,27, 0/0; CrO^4, 50,71 0/0; SO^4K^2, 36 0/0. — Calculé : Gd^2O^3, 29,28 0/0; CrO^4, 51,5 0/0; SO^4K^2, 35,2 0/0.

Dithionate. — La double décomposition a été effectuée entre le sulfate de gadolinium et l'hyposulfate de baryum. La solution filtrée est évaporée sur l'acide sulfurique. Le sel cristallise en masse et on ne peut séparer les cristaux de l'eau-mère. Ces cristaux sont extrêmement déliquescents, aucune analyse ne fut possible.

Hyposulfite. — On ne peut isoler l'hyposulfite de gadolinium résultant de la double décomposition entre les quantités calculées de sulfate de gadolinium et d'hyposulfite de baryum. Lors de l'évaporation, soit au bain-marie, soit dans le vide sur l'acide sulfurique, le produit se décompose. On a donc eu recours à la précipitation par l'alcool d'une solution concentrée. Le précipité microcristallin est très instable. En séchant à l'air, il perd sa forme cristalline et devient insoluble dans l'eau.

L'analyse montre que l'hyposulfite de gadolinium se transforme quand il est sec en un mélange de sulfite de gadolinium et de soufre.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Paris).

N° 132. — Étude électrométrique des formes allotropiques du sulfure mercurique; par M. BOURGEAUD.

(31.7.1926.)

Au début de ce travail, l'accord n'était pas fait entre les différents auteurs au sujet du nombre des formes allotropiques du sulfure de mercure HgS. Abegg (1) en particulier indique 2 formes : une rouge cristallisée et une noire amorphe. E. T. Allen et L. Crenshaw (2) signalent les 3 formes suivantes : O.HgS; αHgS et βHgS. Ces 2 dernières formes s'obtenant d'après ces auteurs en précipitant par $S^2O^3Na^2$, soit des solutions acides diluées, soit des solutions concentrées de sels mercuriques. Il nous a été impossible de préparer ces 2 formes noires distinctes et nous nous sommes rangé à l'opinion de Abegg, opinion qui vient d'être confirmée dernièrement par une étude roëntnographique de N. H. Kolkmeyer et J. M. Bijvoët (3).

De ces 2 formes la forme rouge est la forme stable et la forme noire la forme instable. On passe facilement de la forme noire à la forme rouge en la traitant par les polysulfures de K, Na et Am, la transformation étant favorisée par une élévation de température ou un excès de soufre (4). Le phénomène s'explique facilement : la

(1) *Handbuch der Anorganischen Chemie, Zweiter Band, Zweite Abteilung*, p. 631-633.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. 79, p. 125-189.
(3) *R. Tr. ch. P.-B.*, 1924, t. 43, p. 677-894.
(4) Abegg, *loc. cit.*

forme noire instable est la plus soluble et une solution saturée de HgS noir est sursaturée en HgS rouge ; elle laissera donc déposer celui-ci ; l'équilibre rompu se rétablira aux dépens de HgS noir et la réaction continuera jusqu'à transformation complète ; la solution surnageant le précipité de HgS rouge étant finalement une solution saturée de ce sulfure.

D'après les recherches de Knox (1), le sulfure noir est plus soluble que le sulfure rouge dans des solutions de Na^2S de concentrations variables ; pour des concentrations moléculaires en Na^2S variant de 1 à 0,1 le rapport entre les solubilités du sulfure noir et du sulfure rouge varie de 1,09 à 1,29 ; les différences de solubilité étant d'autant plus grandes que la solution est moins concentrée. Dans de telles solutions on peut caractériser des complexes de la forme HgS^2Na^2 (ou K^2). Par contre, tous les traités d'analyse chimique qualitative indiquent que HgS est insoluble dans le sulfure et le polysulfure d'ammonium ; et cette propriété est utilisée pour la séparation de ce cathiou.

Le produit de solubilité du sulfure de mercure a été déterminé avec des techniques différentes par les auteurs suivants : Immerwahr (2) ; Knox (3) : Brunner et Zawadsky (4). Leurs résultats s'échelonnent entre $7,7 \times 10^{-48}$ et 4×10^{-54} ; soit en moyenne en désignant par L ce produit de solubilité :

$$L = C_{\underset{++}{Hg}} \times C_{\underset{--}{S}} = 10^{-50} \qquad \text{à } 18^{\circ}$$

Le sulfure de mercure est donc un corps extrêmement peu soluble et il est à remarquer que même aux faibles concentrations qu'il a dans l'eau pure on ne peut le considérer comme entièrement dissocié si on suppose la théorie du produit de solubilité exacte. En effet, si on le supposait entièrement dissocié en ses ions on aurait :

$$C_{\underset{++}{Hg}} = C_{\underset{--}{S}} = S$$

et $$L = S = 10^{-50} \qquad \text{d'où} \qquad S = 10^{-25}$$

c'est-à-dire que dans 1 litre d'eau serait dissoute $1/10^{25}$ molécule gramme de HgS ou $N/10^{25}$ molécule soit 6×10^{-2} molécule. Ce résultat n'a pas de sens et montre si les mesures des différents auteurs sont exactes ; qu'on n'est pas en droit dans la théorie du produit de solubilité de supposer les substances peu solubles comme complètement ionisées.

Le sulfure de mercure très peu soluble dans l'eau l'est encore moins dans le sulfure ou le polysulfure d'ammonium, parce que celui-ci contient des ions $\underset{--}{S}$ d'une part et parce que d'autre part il

(1) Unverdorben, Breslauer, Arlbeit.
(2) *Bl. Acad. Crac.* (3), A, p. 377.
(3) *Bl. Acad. Crac.* (3), t. 9, A, p. 377 et *Zeit. f. Elecktr.*, 1906, t. 12, p. 480.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 67, p. 455.

ne forme pas avec HgS des complexes analogues à ceux formés avec Na^2S et K^2S.

Nous avons entrepris l'étude électrométrique des formes allotropiques du sulfure de mercure, pour cela nous ne pouvions nous adresser qu'à un solvant de HgS de nature semblable à la sienne, c'est-à-dire à un sulfure alcalin. Les sulfures et polysulfures de K et Na donnant avec les formes noire et rouge le même complexe ne conduisent électrométriquement à aucun résultat; il n'en est pas de même du sulfure d'ammonium au sein duquel se fait facilement la transformation de la forme noire en forme rouge.

Dans la première partie de notre travail nous avons étudié cette transformation dans des conditions variées de température et de concentration. Tout d'abord nous avons établi une pile réversible par rapport aux ions S^{--}. On connaissait jusqu'à maintenant comme piles de cette catégorie les piles de Küster et Hommel (1) :

Pt | Na^2S 2 + S sat. (S : Na^2S = 3,47) | KCl 1,0, Hg^2Cl^2 sol. | Hg
f. é. m. à 25° = — 0^v,6211

Pt | Na^2S 0,125 + S sat. (S : Na^2S = 4,12) | KCl 1,0, Hg^2Cl^2 sol. | Hg
f. é. m. à 25° = — 0^v,5836

Pt | Na^2S 0,00781 + S sat. (S : Na^2S = 4,04) | KCl 1,0, Hg^2Cl^2 sol. | Hg
f. é. m. à 25° = — 0^v,5223

de Bügarsky (2) qui contient du sulfure de mercure :

Hg | HgS sol., KSH 0,01, KNO^3 1,0 | KNO^3 1,0, KCl 0,01, Hg^2Cl^2 sol. | Hg

et dont la force électromotrice entre 0° et 43°,3 est très faible et égale à $7,3 \times 10^{-4}$ volt.

Toutes ces piles contiennent des solvants de HgS et ne pouvaient être utilisées dans notre étude.

L'expérience nous a montré qu'on pouvait fort bien réaliser une électrode réversible par rapport aux ions S^{--} en utilisant les contacts suivants :

Hg	Hg^2Cl^2 solide, KIC saturé	KCl saturé dans une gelée d'agar-agar	HgS rouge solide Am^2SM,	Hg

la pile ainsi obtenue a une force électromotrice de 0,7934 à 18° ; elle est réversible et impolarisable quand elle débite peu. En effet, en faisant débiter à cette pile un courant de 8 microampères pendant 7 heures, elle présente toujours la même différence de potentiel 0°,7934 ; puis, si on la fait traverser en sens contraire par le même courant et pendant le même temps elle conserve toujours la même f. é. m.

Dans cette pile si on remplace le sulfure de mercure rouge par

(1) *Zeit. Eleckt r.*, 1902, t. **8**, p. 496.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1897, t. **14**, p. 145.

du sulfure noir, la force électromotrice tombe au début à 0v,6098 ; puis elle croît avec le temps — en même temps que le sulfure noir se transforme en sulfure rouge — pour atteindre 0v,7934. La durée de cette transformation varie avec la température et la concentration de la solution de sulfure d'ammonium ; elle passe de quelques heures à plusieurs jours suivant les conditions de l'expérience. Dans ce dernier cas il est nécessaire, pour obtenir des mesures électrométriques comparables, de respecter les conditions expérimentales suivantes :

Les 2 électrodes ont la forme habituelle ; les siphons de raccord sont remplis avec une gelée consistante d'agar-agar saturée de KCl selon la formule de Michaëlis (1) (3 grammes agar-agar, 40 grammes de KCl et 100 grammes d'eau) et ils viennent plonger dans le vase de liaison contenant une solution saturée de KCl recouverte d'huile vaseline neutre. Après le remplissage les 2 électrodes sont fermées hermétiquement et on plonge l'ensemble de la pile dans un thermostat à liquide réglé à ± 0°,05 (2). De cette façon on supprime le potentiel de diffusion et la diffusion de KCl vers Am^2S chargé de HgS ce qui produirait un précipité de ce dernier et fausserait les mesures. On ne peut songer à remplir le vase intermédiaire avec la gelée d'agar-agar, car à la longue elle se dessèche et ne laisse plus passer le courant.

Sur de telles piles nous avons pu faire des mesures de force électromotrice pendant 20 jours sans qu'elles s'abîment. Ces forces électromotrices étaient mesurées par la méthode d'opposition et en employant comme instrument de zéro un galvanomètre à cadre mobile.

Dans une première série d'expériences nous avons étudié la transformation du sulfure noir en sulfure rouge à la température de 18° et pour des concentrations variables eu Am^2S ; les principaux résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration en Am^2S	F. é. m. initiale		F. é. m. finale		Δ	Durée de la transformation
	de la pile	de l'électrode à ions $\overline{S}$	de la pile	de l'électrode à ions $\overline{S}$		
	v.	v.	v.	v.	v.	h. m.
2,543 M	0,7186	0,4680	0,8535	0,6029	0,1349	1 5
2 M	0,6346	0,3840	0,8145	0,5639	0,1799	9 25
1,825 M	0,6304	0,3798	0,8112	0,5606	0,1808	21 30
1 M	0,6098	0,3592	0,7934	0,5428	0,1836	63

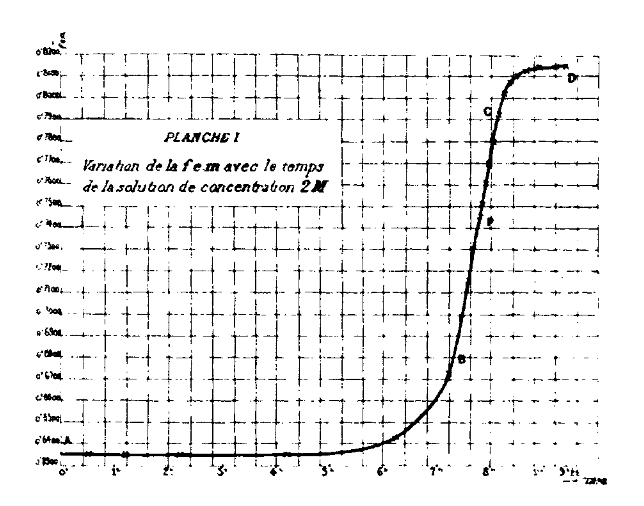
Dans ce tableau Δ représente la variation de la force électromotrice quand on passe du sulfure noir au sulfure rouge.

(1) *Biochem. Zeit.*, 1923, t. **141-143**, p. 398.

(2) M. Bourgeaud et A. Dondelinger, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 277.

Chacun des nombres est la moyenne de plusieurs expériences identiques sauf en ce qui concerne le sulfure noir de mercure. Celui-ci — pour éliminer les causes d'erreurs dues à son état physique — était préparé à des températures différentes avec des solutions de conconcentrations différentes et pulvérisé plus ou moins finement; tous ces traitements n'ont jamais entraîné que des variations de quelques dixièmes de millivolts dans les forces électromotrices; variations qui sont de l'ordre des erreurs de mesure et par conséquent négligeables. L'état physique de HgS noir est donc sans influence sur le phénomène.

Dans chacun des cas étudiés, la variation de la force électromotrice avec le temps se traduit par une courbe extrêmement régulière ; ces courbes sont de la même forme, et celle correspondant à la concentration 2M est figurée planche I; nous l'interpréterons ultérieurement.



Il faut noter que la force électromotrice initiale correspondant à la saturation en HgS noir n'est pas obtenue immédiatement après le mélange de HgS et Am^2S. La force électromotrice n'est constante qu'au bout d'un certain temps et la durée d'établissement de l'équilibre correspondant à la saturation de Am^2S en sulfure noir est d'autant plus grande que la concentration en Am^2S est plus faible. Ceci indique que l'existence de la différence de potentiel dépend de la dissolution de HgS dans Am^2S. En effet, on a d'après la théorie du produit de solubilité :

$$L = C_{Hg} \times C_S$$

et plus on a en solution d'ions S, moins il faut d'ions Hg pour atteindre L ; c'est-à-dire moins il faut dissoudre de molécules de HgS.

L'examen du tableau précédent conduit aux conclusions suivantes :

1° Les f. é. m. des piles étudiées sont importantes et beaucoup plus grandes que celle de l'élément de Bügarsky. Ceci est une confirmation du fait que HgS en présence de Am^2S ne donne pas un complexe HgS^2Am^2 analogue à HgS^2K^2.

2° La f. é. m. initiale et la f. é. m. finale décroissent quand la concentration en Am^2S décroît.

3° La durée de la transformation croît quand la concentration en Am^2S décroît.

4° Δ croît quand la concentration en Am^2S décroît.

Les piles étudiées étant réversibles on peut leur appliquer la théorie de Nernst et déterminer le rapport des concentrations en ions Hg^{++} dans le sulfure d'ammonium avant et après la transformation. Am^2S restant identique à lui-même pendant la transformation ce rapport est également le rapport des solubilités des formes noire et rouge du sulfure de mercure dans Am^2S.

Si nous appliquons le calcul classique au cas de Am^2S 2M, nous avons pour des ions divalents Hg^{++}, le mercure de l'électrode au calomel étant le pôle positif :

$$\Delta_e = 0^v,1799 = \frac{1,985 \times 10^{-4}\,T}{2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

en désignant par C_1 la concentration en ions Hg^{++} dans le cas du sulfure noir et par C_2 la concentration en ions Hg^{++} dans le cas du sulfure rouge :

d'où à 18° : $$\log \frac{C_1}{C_2} = \frac{1,985 \times 291 \times 10^{-4}}{2 \times 0,1799} = 6,229$$

et $$C_1 \; 1,700,000 \; C_2$$

Pour les concentrations extrêmes en Am^2S on obtient par le même calcul :

$$C_1 = 41,700\,C_2 \quad \text{et} \quad C_1 = 2,240,000\,C_2$$

Ce rapport de solubilité entre 2 formes allotropiques est énorme, de même que la variation de ce rapport avec la concentration du solvant. Nous estimons que l'application quantitative de la théorie de Nernst au phénomène conduit à une détermination erronée du rapport des solubilités du HgS rouge et du HgS noir.

Le fait que les formes allotropiques du S de As^2O^3..., etc. ont des solubilités variant de 1 à 10 dans les cas extrêmes confirme notre manière de voir.

De plus, nous avons cherché à déterminer expérimentalement les solubilités de HgS noir et rouge dans Am^2S. Cette recherche est délicate les masses de sulfures dissoutes étant de l'ordre du 1/2 milligramme dans 250 cc. de solution. Quoique les résultats trouvés soient de ce fait entachés de fortes erreurs, nous pouvons cependant affirmer que le rapport des solubilités des formes noire et rouge n'est pas de cet ordre de grandeur.

On pouvait supposer que les mesures, au lieu de donner le rapport des concentrations par application de la théorie de Nernst, donnaient le rapport des activités différentes des ions dans le cas des formes noire et rouge.

S'il en est ainsi, les f. é. m. trouvées doivent varier par addition de sel neutre. Nous avons donc étudié l'action de fortes quantités de $BaCl^2$; les résultats furent les suivants :

Concentration en Am^2S	Concentration en $BaCl^2$	F. é. m. initiale	F. é. m. finale	Δ
		V.	V.	V.
1,67 M	0,4 M	0,6252	0,8076	0,1824
1,77 M	1,2 M	0,6232	0,8036	0,1804

Ces nombres se classent fort bien entre ceux de la table précédente (entre 1,815 M et 1 M) et la théorie de l'activité des ions ne permet pas mieux que la théorie de Nernst d'interpréter le phénomène.

Nous avons également examiné l'hypothèse où la variation plus grande de la différence de potentiel proviendrait non pas de l'électrode réversible aux ions $\underset{--}{S}$, mais de la dissymétrie générale de la pile. Pour éliminer cette cause possible nous avons construit un autre modèle de pile suivant le schéma suivant :

$$\underset{+}{Hg} \left| \text{HgS noir, } Am^2Sx \right| \text{KCl saturé} \left| Am^2Sx\text{, HgS rouge} \right| \underset{-}{Hg}$$

Cette pile présente une seule dissymétrie ; la présence à un pôle de sulfure noir alors qu'à l'autre il y a du sulfure rouge ; sa force électromotrice ne peut donc provenir que de cette dissymétrie.

L'expérience a montré que ces piles avaient des forces électromotrices de l'ordre des Δ mesurés précédemment. Dans une seconde série d'expériences nous avons examiné de telles piles à la température de 25° au lieu de 18° ; elles ont à concentration égale une force électromotrice initiale supérieure aux Δ trouvés à 18°.

Dans une 3e série d'expériences faites à 25°, nous avons employé des solutions de sulfure d'ammonium contenant un excès de H^2S

par rapport à l'ammoniaque. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration en H^2S	Concentration en AmOH	F. é. m. initiale	Durée de la transformation
		v.	h. m.
I { 2,823 M	I { 2,937 M	0,1879	1 15
1,411 M	1,468 M	0,1860	1 42
0,706 M	0,734 M	0,1815	50
II { 2,125 M	II { 2,78 M	0,1913	2 33
1,0625 M	1,39 M	0,1927	19
0,531 M	0,695 M	0,1957	480

Ces résultats se classent en 2 groupes : pour le premier, le rapport de l'hydrogène sulfuré à l'ammoniaque est 1,922 ; pour le second, il est de 1,528.

Pour le premier groupe la f. é. m. décroît quand la concentration décroît, c'est la même conclusion que dans la première série d'expériences.

Pour le second groupe la conclusion est inverse, la f. é. m. croît quand la concentration décroît.

La f. é. m. est toujours plus grande dans le second groupe d'expériences que dans le premier.

Il est à remarquer qu'au début de chacune des expériences la f. é. m. croît pour atteindre une valeur maximum qui se maintient un certain temps; puis elle décroît et s'annule quand les 2 électrodes contiennent toutes deux, uniquement du sulfure rouge. La première phase du phénomène correspond à la saturation du sulfure d'ammonium en forme noire et rouge; la seconde phase correspond à la transformation.

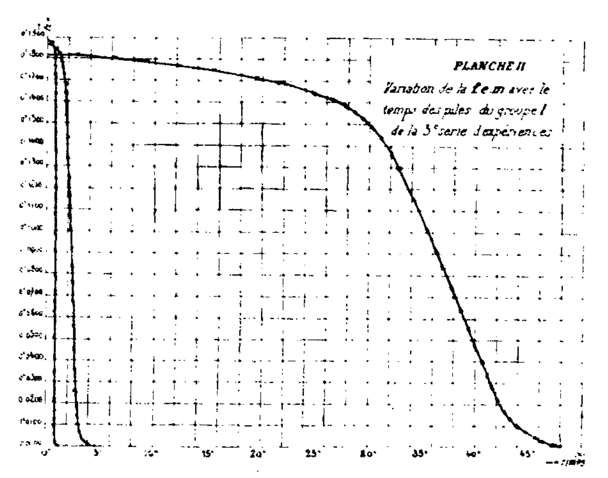
Nous avons porté sur la planche II les 3 courbes de décroissance correspondant au groupe I; elles sont parfaitement régulières.

Dans cette 3e série d'expériences la durée des transformations est extrêmement variable puisqu'elle passe suivant la nature et la concentration de l'électrolyse de 75 minutes à 20 jours. Nous retrouvons ici la conclusion formulée après la 1re série d'expériences : la durée de la transformation croît quand la concentration en sulfure d'ammonium décroît. Il résulte aussi de cette série que la durée de la transformation est d'autant plus grande que l'on a un plus grand excès de H^2S, c'est-à-dire que l'on a un plus grand excès d'ions H^+.

Dans toutes ces 3 séries d'expériences les courbes temps force électromotrice sont très régulières, ce qui indique que la méthode électrométrique est un procédé très précis et très sûr pour suivre ces transformations. Toutes ces courbes ont une forme analogue à celle de la figure 1. Celle-ci peut être scindée en 3 parties, AB,

BC et CD. AB et CD sont des portions d'exponentielle correspondant au début et à la fin du phénomène, BC est une ligne droite.

Les formes noire et rouge correspondant à des forces électromotrices définies, on peut admettre, puisque en A on a uniquement du



sulfure noir et eu B uniquement du sulfure rouge, qu'entre A et B le rapport du sulfure noir au sulfure rouge est donné par la valeur de la force électromotrice. Si x est la fraction de sulfure noir et y la fraction de sulfure rouge en présence dans l'état correspondant au point P, on a les relations :

$$x + y = 1$$

$$y = \frac{V_P - V_A}{V_B - V_A} \quad \text{et} \quad x = \frac{V_B - V_P}{V_B - V_A}.$$

d'où :

$$\frac{x}{y} = \frac{V_B - V_P}{V_P - V_A}$$

On peut admettre comme cela se passe dans le phénomène de la cristallisation que la précipitation de la forme rouge dépend initialement du nombre de germes et lui est proportionnelle ; elle va donc en croissant de plus en plus (portion AB) jusqu'à ce que l'on atteigne un équilibre entre le sulfure rouge qui se précipite et le sulfure noir qui se dissout (portion BC) ;puis le sulfure noir n'étant plus en quantité suffisante c'est le phénomène inverse qui se produit (portion CD).

Le phénomène serait donc réglé par la vitesse de dissolution de la lorme noire et la durée totale de la transformation dépendrait de l'aptitude plus ou moins grande du sulfure noir à se dissoudre dans l'électrolyte dans lequel il est plongé.

Conclusions.

1° Cette étude nous a permis de confirmer : *a*) l'existence de 2 formes allotropiques du sulfure de mercure et seulement de deux ; *b*) que même aux grandes dilutions sous les réserves indi-

quées les substances peu solubles ne sont pas complètement ionisées ; *c*) que HgS ne donne pas de complexe avec Am^2S.

2° Nous avons réalisé une nouvelle électrode réversible par rapport aux ions $\underset{--}{S}$ et dont la propriété la plus importante est que sa différence de potentiel varie énormément avec la concentration.

3° Nous avons indiqué et réalisé pour la première fois une pile très simple permettant l'étude de 2 formes allotropiques d'une même substance. La méthode électrométrique appliquée à l'étude de cette pile permet de suivre facilement et avec précision la transformation de l'une des formes en l'autre.

4° Nous avons montré que la transformation de HgS noir en HgS rouge ne dépend pas de l'état physique du sulfure noir.

5° Nous avons étudié et défini les conditions suivant lesquelles le sulfure noir de mercure se transforme en sulfure rouge et ceci en fonction de la température de la concentration de la solution de sulfure d'ammonium et de sa composition.

(Laboratoire de Chimie physique de l'Institut chimique de Nancy),

N° 133. — Déplacement du platine par l'hydrogène sous haute pression. Communication préliminaire; par MM. V. IPATIEF et A. ANDREEVSKY.

(10.7.1926.)

Le procédé très simple de séparation du platine de ses solutions par réduction à l'aide de zinc en milieu chlorhydrique n'est autre chose qu'une réduction par l'hydrogène. C'est pourquoi il était facile de prévoir la possibilité d'une telle réduction par l'hydrogène gazeux lui-même. pourvu que l'on augmente la solubilité et, par conséquent, l'action de masse de ce gaz sur la solution platinique. Lors de la dissolution du zinc par un acide il se fait un grand dégagement de chaleur, ce qui sans doute augmente la facilité de réduction. Nous pouvons, dans la bombe d'Ipatief, étudier séparément ces deux facteurs fondamentaux et mettre en lumière le rôle particulier de chacun d'eux dans les phénomènes de réduction de ce genre. Un troisième facteur important paraît être la complexité du système, l'influence des mélanges sur les substances réagissantes principales, qui peuvent parfois modifier complètement le processus et même l'inverser.

La présente communication expose les résultats obtenus de 150 expériences préparatoires, n'ayant encore qu'un caractère provisoire et ne donnant, à la vérité, qu'un matériel insuffisant pour la résolution complète des problèmes qu'on s'est proposés.

On a opéré avec des solutions dont la teneur en platine était connue d'avance; le platine déposé était filtré à travers un creuset de Gooch puis chauffé au rouge et pesé. Le platine de la solution était déterminé par voie de fusion avec du carbonate de sodium, mais avant cela la solution était comparée avec des étalons calorimétriques, quand les mélanges ne gênaient pas cette détermination calorimétrique.

Tous les résultats obtenus sont rassemblés en deux tableaux, dont le premier présente la marche normale du déplacement par l'hydrogène du platine d'une solution de tétrachlorure de platine dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique ou dans d'autres acides, ou en mélange avec du chlorure ferrique; la concentration du platine variait de 30 à 3 0/0; compté en tétrachlorure. Dans les colonnes verticales au-dessus desquelles est inscrite la concentration des solutions employées sont indiquées les quantités 0/0 de platine déplacé, par rapport à la teneur initiale en platine de la solution considérée.

Tableau I. — Par ce tableau nous voyons que :

1° A mesure que la dilution de la solution augmente, la séparation du platine devient plus facile;

2° La même chose a lieu avec l'élévation de la pression;

3° Il en est de même avec l'élévation de la température;

4° La quantité de platine réduit augmente avec le temps;

5° Les mélanges agissent d'une façon inverse; ils entravent la réduction, mais sans changer l'ordre ni les facteurs de la réduction.

TABLEAU I.

Temps	Température	Pression atm.	Mélanges	Concentration 0/0 en $PtCl^4$							
				30	22,5	20	15	10	7,5	5	3
24h......	20°	25	»	»	»	»	traces	»	»	»	50
24	20	30	»	»	»	»	10	71	99	100	100
24	20	35	»	»	»	»	42	90	100	100	100
24	20	50	»	»	»	»	91	100	»	»	»
40	30	40	»	»	»	»	100	100	100	100	100
6	30	40	HCl	0	»	»	0	0	0	0	0
18	30	40	H^2SO^4	0	»	»	0	0	0	0	90
30	30	40	H^2SO^4	80	»	»	95	98	100	100	100
36	30	40	H^2SO^4	100	»	»	100	100	100	100	100
5	100	40	»	72,5	80	95	99,3	100	100	100	100
12	100	30	»	60	60	63	72	81	85	90	100
5	100	40	HCl	45	60	»	100	100	100	100	100
5	100	40	H^2SO^4	100	100	»	100	»	100	100	100
9	100	10	$FeCl^3$	»	»	»	»	»	»	100	100
9	100	5	$FeCl^3$	»	»	»	»	»	»	75	78
5	100	3	$FeCl^3$	»	»	»	»	»	»	traces	0
5	100	3	»	»	»	»	»	»	»	100	100
3	100	3	»	»	»	»	»	»	»	70	90
2	100	3	»	»	»	»	»	»	»	0	60

Le tableau II contient les résultats d'expériences sur de faibles concentrations en chlorure de platine en présence d'assez fortes

proportions de matières ajoutées : la quantité d'acides formait 5 0/0 du poids total de la solution ; celle du chlorure ferrique, 10 0/0 ; du chlorure de nickel, 5 0/0.

On sait depuis longtemps que précipiter le platine contenu en quantité insignifiante en présence de quantités sensibles d'autres métaux est un problème presque impossible.

Pour déterminer les causes de ce phénomène on a entrepris l'étude de l'action de l'hydrogène sur les solutions de concentrations variant de 1 0/0 à 0,01 0/0, et même plus faibles ; on voit par les trois premières lignes du tableau II que les régularités observées dans l'étude des solutions plus concentrées s'appliquent aussi aux solutions étendues pures, mais il suffit d'ajouter à la solution du chlorure de fer pour que le tableau change nettement. Outre l'augmentation de pression nécessaire pour la précipitation du platine, la présence de matières étrangères change l'ordre de la précipitation, les solutions plus concentrées précipitent d'abord et à mesure que la dilution augmente la séparation devient de plus

Tableau II. $t = 100°$.

Temps	Pression en atm.	Mélanges	Concentration 0/0 en $PtCl^4$						
			1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
5h......	3	»	100	100	100	100	»	»	100
3	3	»	100	»	»	100	»	»	100
2	3	»	100	»	»	»	»	»	100
5	3	$FeCl^3HCl$	0	0	0	»	0	0	»
9	5	$FeCl^3HCl$	75	75	0	»	0	0	»
9	10	$FeCl^3HCl$	100	100	100	»	100	0	0
9	15	$FeCl^3HCl$	100	100	100	»	100	0	»
12	20	$FeCl^3HCl$	100	»	»	100	»	100	0
24	90	$FeCl^3HCl$	»	»	»	»	100	100	100
60	30	$FeCl^3HCl$	»	»	»	»	»	100	50
20	50	$FeCl^3HCl$	»	»	»	»	»	100	100
20	45	$FeCl^3HCl$	»	»	»	»	»	100	100
20	50	$NiCl^2HCl$	100	100	100	»	»	100	100
20	45	$FeCl^3H^2SO$	100	»	100	»	100	»	100
20	45	$FeCl^3HNO^3$	100	»	»	30	30	0	0
20	45	Fe, Ni, HCl	100	»	»	100	100	0	0
20	60	Fe, Ni, HCl	»	»	»	»	100	0	0
20	45	Fe, Ni, H^2SO^4	»	»	»	»	0	0	0
20	80	Fe, Ni, H^2SO^4	»	»	»	»	0	0	100
20	45	Fe, Ni, HNO^3	»	»	»	0	»	0	0
20	60	Fe, Ni, HNO^3	»	»	»	0	»	0	0
20	80	Fe, Ni, HNO^3	»	»	»	0	0	0	0

en plus difficile. Un fait caractéristique, c'est que daus le cas de précipitation du platine, la solution est incolore malgré l'abondance du fer. Si le platine ne se précipite pas, la solution est colorée; le fer non plus n'est pas réduit.

En résumé on peut dire que la présence simultanée de métaux lourds, surtout en milieu acide, rend très difficile la réaction de déplacement, elle exige une plus grande augmentation de la pression, de la température ou de la durée.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences de Leningrad.)

N° 134. — Contribution à l'étude de l'acide molybdique et des molybdates ; par MM. A. TRAVERS et MALAPRADE.

(16.8.1926.)

Le problème de la constitution de l'acide molybdique a tenté un assez grand nombre de chercheurs. La richesse des combinaisons d'addition de cet acide, le nombre considérable des sels décrits, donnent à ce chapitre une physionomie particulière.

Toutefois la littérature extrêmement abondante sur ce sujet laisse au lecteur une impression de complexité parfois décourageante.

Nous avons essayé d'apporter une contribution à l'étude de ce problème délicat.

Les quelques résultats intéressants que nous avons obtenus, apportent un peu de simplification dans ce sujet assez touffu ; nous n'avons pas la prétention d'avoir élucidé entièrement la question, mais nous espérons que notre étude pourra servir à des travaux plus complets sur le même sujet.

Nous avons été guidés dans ce travail par les analogies de l'acide chromique et surtout de l'acide tungstique avec l'acide molybdique ; on sait combien féconde est la classification de Mendéleieff; les trois métaux Cr. Mo, Tu. se trouvent à juste titre rassemblés dans une même famille étroitement unie, caractérisée par ses oxydes à fonction acide fort, et la richesse de ses sels à acides condensés.

I. — Étude de l'acide molybdique.

Préparation de l'acide molybdique soluble.

L'hydrate jaune $MoO^3.2H^2O$ est assez soluble dans l'eau. La préparation de cet hydrate a été dônnée par Rosenheim dans deux communications différentes (1) (2).

L'auteur décrit d'abord la méthode de Millinck : on mélange une solution de molybdate d'ammoniaque du commerce à 15 0/0, avec son volume de NO^3H de densité 1.16, et on laisse reposer *deux* à *trois semaines*, de préférence en présence de germes du dihydrate, si on en possède. La précipitation commencerait au bout du temps indiqué.

L'hydrate est lavé à l'eau glacée.

Dans un deuxième article (2), l'auteur recommande l'emploi d'un

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 34, p. 429.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 54, p. 320.

acide nitrique plus concentré (D. 1,18); le dihydrate précipiterait plus rapidement, en 8-10 jours.

Nous avons fait un grand nombre de préparations suivant l'une et l'autre technique.

Nous n'avons jamais réussi à obtenir le dihydrate en 8 à 10 jours; dans un certain nombre de cas nous n'avons obtenu de précipitation qu'au bout de *plusieurs mois* et dans quelques autres, nous ne sommes arrivés qu'à des *molybdates acides blancs*, bien que toutes les conditions soient restées comparables. Nous n'avons pas pu éclaircir les difficultés de cette préparation, que nous avons trouvée très capricieuse.

Il est à remarquer que l'*anhydride* molybdique *cristallisé* se dissout lui-même dans l'eau à 100°. Nous avons pu réussir à obtenir ainsi par digestion prolongée à 100° (plusieurs jours) des solutions renfermant 1gr,5/litre *environ*.

La solubilité de l'hydrate $MoO^3.2H^2O$ est beaucoup plus grande. D'après Rosenheim, elle est :

A 23°.............	1gr,85	de MoO^3	par litre d'eau
A 51°.............	7,85	—	—
A 70°.............	20,55	—	—
A 75°.............	20,9	—	—

Elle croît très peu au delà de 70°. Il apparaît d'ailleurs par chauffage un précipité blanc de monohydrate $MoO^3.H^2O$; la température de 70° correspond peut-être à un pt de transition dans la courbe de solubilité. Toutefois, à partir des solutions de l'hydrate blanc, on ne repasse pas au dihydrate par refroidissement à $T < 70°$.

La transformation n'est pas réversible. Les phénomènes sont d'ailleurs plus compliqués. D'après Rosenheim il existerait *deux monohydrates* blancs α et β; l'hydrate α, qui se précipite des solutions de $MoO^3.2H^2O$ chauffées entre 40 et 50°, serait différent de celui qu'on obtient à 70° (β).

L'hydrate α serait plus soluble aux basses températures que le dihydrate (2gr,5 MoO^3 dans un litre d'eau à 23°), par contre sa solubilité varierait peu avec la température (1gr,23 MoO^3 à 70° dans 1 litre d'eau.

Rosenheim a déterminé la conductibilité des solutions de monohydrate α, les chiffres trouvés s'accordent avec l'hypothèse de *molécules moins grosses que celles qui existent dans les solutions du dihydrate.*

D'après lui les transformations des divers hydrates l'un dans l'autre seraient liées à des phénomènes de polymérisation et de dépolymérisation.

Nous avons pu faire sur les solutions d'acide molybdique quelques observations intéressantes.

1° La solution (1) du dihydrate fraîchement préparée à 40°, est parfaitement claire et incolore. Au bout de quelques jours, elle devient légèrement opalescente, et laisse déposer avec le temps un précipité très ténu, qui est de l'hydrate blanc $MoO^3.H^2O$.

(1) A 20 g. environ MoO^3 litre.

2° Chauffée une dizaine d'heures à la température de 100°, elle donne un abondant précipité blanc, qui se décante assez bien. Le *filtrat est jaune pâle*, et renferme de l'acide molybdique à la teneur de 1gr,9/litre, comptée eu MoO^3.

La teinte jaune est identique à celle de la solution de MoO^3 cristallisé obtenue à la même température (que nous avons signalée plus haut) et la concentration en MoO^3 est du même ordre de grandeur.

3° *Les deux solutions jaunes évaporées à sec donnent de l'anhydride cristallisé* en longues aiguilles reconnaissables à l'œil, légèrement teintées par un peu d'oxyde bleu.

On peut donc passer de *façon réversible* de MoO^3 cristallisé, à la solution et inversement. La courbe de solubilité de l'anhydride molybdique doit donc présenter une branche relative à MoO^3 anhydre comme corps de fond.

D'après ces résultats il semble qu'il y ait *au moins* deux variétés d'acide molybdique soluble, l'une incolore, l'autre faiblement jaune; la première donnerait *en partie* la seconde, par chauffage à 100°.

Poids moléculaire de l'acide molybdique.

Rosenheim *(loc. cit.)* (1) a fait deux déterminations cryoscopiques des solutions de MoO^3 dans l'eau.

1° Une solution de 2gr,364 MoO^3 dans 100 cc. lui a donné un abaissement du point de congélation de 0°,076.

2° Une solution de 4gr,287 MoO^3 dans 100 cc. lui a donné un abaissement de 0°,130.

Ces deux déterminations donnent comme poids moléculaire (*en admettant* qu'il n'y ait pas d'ionisation) $M_1 = 576$; $M_2 = 610$, moyenne 593.

Ces valeurs élevées de M concordent avec la valeur donnée par Sabanejeff pour l'acide molybdique colloïdal de Graham, et font prévoir un acide condensé.

Nous verrons plus loin que l'étude des solutions d'acide molybdique conduit à admettre qu'elles renferment non pas des molécules de MoO^4H^2, mais des molécules d'un acide condensé, l'acide tétramolybdique: $4MoO^3.H^2O$, dont le poids moléculaire est précisément égal à 594, valeur moyenne des nombres trouvés par Rosenheim.

Toutefois, il ne faut pas oublier que le calcul de Rosenheim suppose qu'il n'y a pas d'ionisation, alors que *la solution a des caractères d'un acide moyennement fort*: la mesure de la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle par des solutions d'acide molybdique, conduit en effet à une acidité du même ordre que celle de $CCl^3.CO^2H$ (2).

Puisqu'il y a ionisation de l'acide, l'abaissement *observé* est donc certainement plus grand que celui qu'on peut calculer en n'admettant pas d'ionisation. Mais il n'est pas impossible, et il est au con-

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 34, p. 434.
(2) Nous indiquerons plus loin la concentration en ions hydrogène.

traire probable (1) qu'il y a en solution des molécules associées $(4MoO^3.H^2O)^n$ en équilibre avec des molécules simples, partiellement ionisées :

$$4MoO^3.H^2O \rightleftarrows [4MoO^3.O]^{--} + 2H^+$$

l'effet des molécules associées peut contrebalancer celui des molécules ionisées, et expliquer la concordance remarquable de la valeur trouvée par Rosenheim avec la formule $4MoO^3.H^2O$.

Remarque. Les abaissements cryoscopiques sont trop faibles (2) pour qu'on puisse déduire avec sécurité par le calcul, à partir de cette valeur d'une part, et du P_H de la solution d'autre part, le degré de polymérisation (en admettant que toutes les molécules simples $(4MoO^3.H^2O)$ soient ionisées totalement).

Réactif sensible et spécifique de l'acide molybdique.

Au cours de ce travail nous avons utilisé un réactif spécifique de l'acide molybdique, décrit anciennement par Ullik et dont jusqu'ici on n'avait tiré aucun parti. Nous montrerons au contraire que cette réaction nous a rendu grand service dans l'étude de la constitution des molybdates.

La solution du dihydrate jaune donne avec quelques gouttes de ferrocyanure de potassium concentré, une coloration brune, dont l'intensité varie avec la concentration en MoO^3. Elle est appréciable à partir de 1 mgr. de MoO^3 dans 10 cc.

La coloration est due à un colloïde brun noir qu'on peut faire floculer. Nous avons essayé de déterminer la nature de la combinaison formée. C'est un produit d'addition entre l'acide molybdique et l'*acide ferrocyanhydrique* (3). L'acide molybdique déplace *partiellement* $(CN)^6FeH^4$ de son sel et se combine à l'acide ainsi libéré.

A partir des solutions *d'acide* ferrocyanhydrique et d'acide molybdique, on obtient un abondant précipité noir gélatineux qui retient malheureusement les acides en excès, et qu'il est difficile pour cette raison d'isoler à l'état de pureté, ce qui nous a empêchés de déterminer sa formule.

La coloration décrite paraît être due aux molécules entières d'acide molybdique, *plutôt qu'à l'anion*. En effet, elle augmente considérablement quand on fait rétrograder l'ionisation de l'acide molybdique par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique très dilué ; c'est ainsi qu'on peut obtenir la même intensité de coloration avec une solution à 20 gr. de MoO^3 par litre. d'une part, et une solution à 1 gr. par litre, additionnée d'une quantité convenable d'ions hydrogène d'autre part ; l'addition d'une solution *saturée de*

(1) Nous avons vu qu'il peut exister en solution des molécules jaunes et des molécules incolores, la différence des colorations est peut-être liée à la polymérisation de certaines d'entre elles.

(2) Il paraît impossible d'avoir des solutions plus concentrées que celles de Rosenheim ; l'acide *colloïdal* de Graham qu'on peut obtenir à concentration plus élevée, ne semble pas pouvoir être utilisé, en raison de l'incertitude de sa constitution.

(3) Par union directe des 2 acides on l'obtient très commodément.

sel (KCl p. ex.) produit le même effet qu'une addition d'acide *(effet de sel)*. La coloration obtenue dans les solutions *très diluées* d'acide molybdique, change de teinte avec le temps, l'excès de ferrocyanure s'oxydant en ferricyanure.

Nous signalons à ce propos que la solution *jaune* d'acide molybdique (obtenue p. ex. par traitement à 100° de MoO^3 cristallisé) traitée par le ferrocyanure, donne *immédiatement* une teinte vert sale, et non la coloration brune. Le ferrocyanure paraît s'oxyder d'abord, avant de réagir.

Certains complexes de l'acide molybdique, l'acide phosphomolybdique, par exemple, sont aussi nettement plus oxydants que la solution du dihydrate jaune de même concentration.

Il est possible qu'il existe en solution deux sortes de *molécules d'acide molybdique de degré de polymérisation différent*; les molécules jaunes obtenues à 100°, les molécules incolores obtenues à la température ordinaire, les molécules jaunes seraient moins condensées, et par suite plus oxydantes (?).

Remarque. — L'acide tungstique *soluble* (acide métatungstique) ne donne aucune réaction analogue avec $(CN)^6FeH^4$. La réaction que nous venons d'étudier est spécifique de l'acide molybdique.

Étude de la neutralisation progressive de la solution d'hydrate jaune $MoO^3 2H^2O$, suivie au potentiomètre.

Nous avons déjà publié dans une autre revue (*Chimie et Industrie*, septembre 1924), la courbe de neutralisation progressive des solutions d'acide molybdique. Nous rappellerons ici la technique employée.

On ne peut utiliser l'électrode normale à hydrogène pour prendre tous les p_H des solutions molybdiques; en milieu acide ($p_H < 6$) il y a apparition immédiate d'une coloration bleue, indice d'une action chimique réductrice de l'électrode sur la solution; nous avons employé l'électrode à la quinhydrone pour tracer la majeure partie de la courbe, et nous avons terminé avec l'électrode à hydrogène, qui n'a aucune action chimique dès que le p_H atteint des valeurs voisines et supérieures à 6. Nous avons pris l'électrode au calomel saturé, comme électrode de comparaison; les f. é. m. ont été mesurées avec le potentiomètre de MM. Kling et Lassieur; la précision de cet appareil ne permettant pas d'affirmer la 2e décimale du p_H, nous ne tirerons de conclusions que sur les variations de p_H notablement supérieures aux erreurs d'expériences possibles, la *variation* du p_H avec la proportion d'alcali, étant la seule donnée qui nous intéresse ici.

1° *Neutralisation par la potasse.* — Solution d'hydrate molybdique M/10 × 1,86. Potasse décarbonatée N/5 × 1,12.

La neutralisation complète de 10 cc. de la solution molybdique en MoO^4K^2 correspond à 16 cc. de potasse.

Les mesures sont faites à dilution constante :

$$\left\{\begin{array}{c}\text{10 cc. de la solution molybdique}\\ n\text{ cc. de la solution de potasse}\\ (30-n)\text{ cc. d'eau}\end{array}\right\}$$

Électrode à la quinhydrone ($t = 18°$).

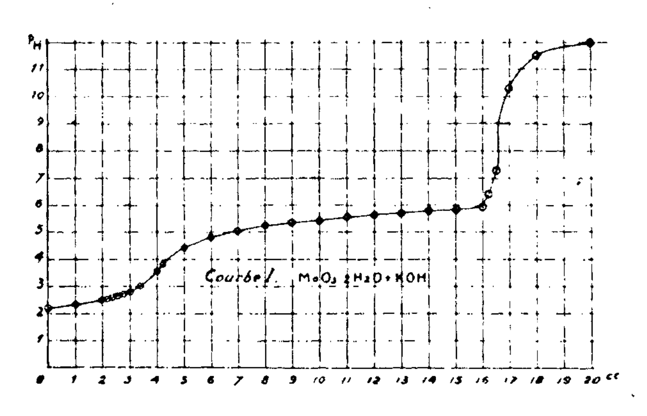
cc. KOH..........	0	1	2	2,2	2,4	2,6	2,8
p_H...............	2,2	2,32	2,52	2,55	2,60	2,68	2,70
cc. KOH..........	3	3,4	4	4,2	5	6	
p_H...............	2,85	3,0	3,55	3,85	4,4	4,8	
cc. KOH..........	7	8	9	10	11	12	
p_H...............	5,05	5,25	5,35	5,45	5,55	5,64	
cc. KOH..........	13	14	15	16	17	18	
p_H...............	5,69	5,81	5,84	5,95	7,5	9,25	

Électrode à l'hydrogène.

cc. KOH..........	15	16	16,2	16,5	17	18	20
p_H...............	5,68	5,92	6,46	7,3	10,3	11,5	12,0

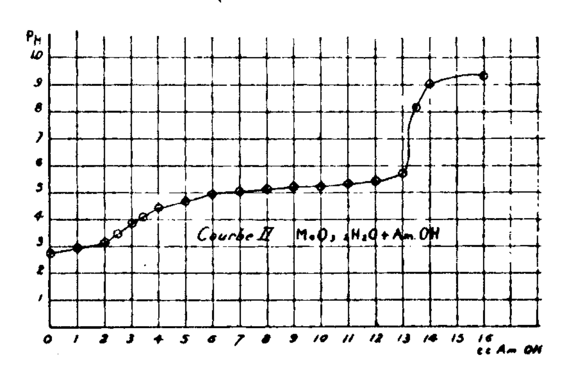
On voit que les deux courbes se raccordent vers $p_H = 5,7$.

La courbe I représente l'ensemble de la neutralisation.



Neutralisation de l'hydrate molybdique par l'ammoniaque.

(Courbe II).



Solution molybdique M/40 × 0,981 } MoO^4Am^2 pour :
Solution ammoniacale N/40 × 1,49 } $n = 13^{cc},2$

{ 10 cc. de la solution molybdique }
{ (25 − n) cc. d'eau }
{ n cc. d'ammoniaque }

Électrode à la quinhydrone.

cc. AmOH	0	1	2	2,5	3	3,5	4
p_H	2,7	2,9	3,1	3,4	3,8	4,0	4,4
cc. AmOH	5	6	7	8	9	10	
p_H	4,6	4,9	5,0	5,1	5,2	5,2	
cc. AmOH	11	12	13	14	15	17	
p_H	5,3	5,4	5,7	8,0	8,5	8,6	

Électrode à l'hydrogène.

cc. AmOH	13	13,5	14	16
p_H	5,7	8,2	9,0	9,3

Conclusions. — Le virage est moins net qu'avec la potasse ; il se fait entre les $p_H = 5{,}7$ et 8 ; *la phénolphtaléine ne peut donc servir à titrer dans ce cas l'acide molybdique.* Nous avons pris comme indicateur le bromocrésol pourpre (dibromorthocrésolsulfonephtaléine), qui est jaune pour $p_H = 5{,}2$, et pourpre pour $p_H = 6{,}8$. Il faut 26cc,4 d'ammoniaque N/40 × 1,49 pour neutraliser 20 cc. MoO^4H^2 M/40 × 0,984, nous avons trouvé expérimentalement 26cc,5.

Remarques sur la courbe de neutralisation. — La courbe de neutralisation met en évidence deux inflexions :

1° L'une très nette, correspondant à la formation de MoO^4K^2 ;

2° L'autre un peu moins accusée, *au quart* de la neutralisation totale.

Cette dernière inflexion ne peut s'expliquer que par l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes :

a) Par analogie avec les acides phosphorique, arsénique (dont nous avons donné les courbes de neutralisation dans l'article cité (1), l'inflexion de la courbe correspondrait à la neutralisation de la première fonction d'un acide tétraacide $(MoO^4H^2)^2$, dont un quart des hydrogènes acides seraient nettement plus forts que les autres.

b) La solution renferme non pas des molécules d'acide MoO^4H^2 analogue à SO^4H^2, mais des molécules d'un acide *condensé* $4MoO^3.H^2O$ dérivant d'un anion complexe $(4MoO^3O)^{--}$, l'ion tétramolybdique.

Le virage observé indiquerait la neutralisation de cet acide, en $4MoO^3K^2O$ de même que la neutralisation de la solution de CrO^3 donne $Cr^2O^7K^2$. Nous allons montrer que la seconde hypothèse seule cadre avec les faits :

1° Si le tétramolybdate était un sel acide, au même titre que PO^4H^2Na, ou PO^4HNa^2, il devrait avoir les mêmes réactions que le sel neutre MoO^4Na^2 ; c'est ainsi que les 3 orthophosphates donnent tous la même réaction avec le nitrate d'argent ; or il n'en est rien ! *Les solutions de molybdate neutre ou normal ne donnent aucune réaction colorée avec le ferrocyanure, quelle que soit leur concentration.* Au contraire les solutions d'acide molybdique neutralisées au quart, donnent une réaction nette avec ce réactif. Elles renferment donc un anion différent de $MoO^{4\,--}$.

(1) *Chimie et Industrie* ; La détermination des ions hydrogène, sept. 1924

2° Nous verrons plus loin qu'on obtient très commodément le tétramolybdate d'ammoniaque. Dans l'hypothèse d'un acide $(MoO^4H^2)^2$, ce sel aurait pour formule $[(MoO^4)^2H^3NH^4]^2$, c'est-à-dire $4MoO^3.(NH^4)^2O.3H^2O$.

Or on obtient en général le sel $4MoO^3.(NH^4)^2O.nH^2O$ où $n < 3$; ces sels perdent leur eau au-dessus de l'acide sulfurique. Si au contraire nous admettons qu'ils dérivent de $4MoO^3.H^2O$, acide tétramolybdique, les phénomènes précédents s'expliquent naturellement.

3° Enfin, si on compare les acides tungstique et molybdique, on est conduit à admettre pour les solutions de MoO^3, la même constitution que pour l'acide métatungstique $4TuO^3H^2O$.

La constitution de ce dernier acide est très nette; elle est différente de celle des tungstates neutres; l'anion de ces derniers est $\underset{--}{TuO^4}$, qui précipite par les acides, en TuO^3H^2O jaune; l'anion de l'acide métatungstique ne précipite pas au contraire, par les acides c'est $\underset{--}{[4TuO^3.O]}$. La différence est encore plus accusée que pour les 2 anions molybdiques.

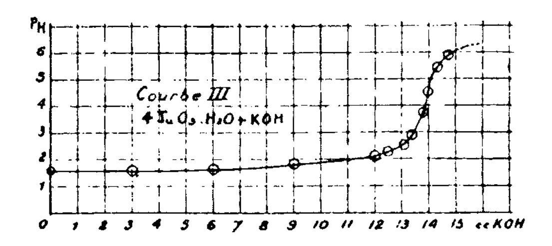
En raison de la grande analogie de TuO^3 et de MoO^3, de l'analogie de leurs sels aussi nombreux, il est logique d'admettre, que la solution de MoO^3 dans l'eau renferme l'acide $(4MoO^3.O)H^2$.

4. Dans cette hypothèse, la suite de la neutralisation, après la formation de $4MoO^3K^2O$, correspond en réalité *à une décomposition* comme dans le traitement de $Cr^2O^7K^2$, SiF^6K^2, BF^4K, par la potasse en excès.

C'est ainsi que la décomposition de $Cr^2O^7K^2$ est complète à froid, avec formation de CrO^4K^2; celle de SiF^6K^2 n'est que partielle à froid, et ne s'achève qu'à l'ébullition; celle de $4MoO^3K^2O$ avec formation de MoO^4K^2 est totale à froid; tandis que celle de *$4\,TuO^3K^2O$, très faible à froid*, ne devient complète qu'à l'ébullition. Nous croyons intéressant de donner ici, à ce propos, la courbe de neutralisation de l'acide métatungstique.

Neutralisation de l'acide métatungstique.

(Courbe III).



Nous avons étudié l'acide métatungstique de la même façon que la solution d'hydrate molybdique jaune, en suivant sa neutralisation au potentiomètre.

50 cc. d'une solution de $4TuO^3H^2O$ sont neutralisés par

KOH $n/5 \times 1,177$; 14cc,04 de potasse correspondant à la formation de $4TuO^3.K^2O$; $T = 20°$.

Nous avons employé l'électrode à la quinhydrone :

cc. KOH..........	0	3	6	9	12	12,5
p_H...............	1,54	1,59	1,67	1,83	2,10	2,33
cc. KOH..........	13,1	13,4	13,8	14	14,3	14,7
p_H...............	2,59	2,93	3,72	4,52	5,43	5,91

On observe, au cours d'un titrage ordinaire, un virage persistant de l'hélianthine; on observe aussi un virage de la phtaléine mais ce dernier ne persiste pas, car l'excès d'alcali détruit lentement le métatungstate pour donner du tungstate normal, TuO^4K^2, et ceci d'autant plus lentement qu'on s'éloigne plus dé $4TuO^3.K^2O$.

En insistant à 100° afin d'activer la décomposition, qui est très lente à froid, on va jusqu'à TuO^4K^2 et alors la coloration rouge de la phtaléine persiste. Ceci permet d'imaginer la suite de la courbe, on voit qu'elle présente beaucoup d'analogie avec celle de l'hydrate molybdique jaune

Remarque sur le virage du tétramolybdate. — Si on compare les 2 courbes de neutralisation des acides molybdique et tungstique, on constate que le virage correspondant à la formation du tétramolybdate est beaucoup moins net que celui du métatungstate. C'est que les tétramolybdates sont moins stables en solution que les métatungstates. L'anion tétramolybdique subit la décomposition suivante :

$$4[\underline{4MoO^3.O}] + 3H^2O \rightleftarrows 4\underline{MoO^4} + 3[4MoO^3.O]H^2$$

La solution du tétramolybdate renferme *à la fois* des ions tétramolybdiques, des ions normaux $\underline{MoO^4}$. et des molécules d'acide tétramolybdique libre. Au contraire la solution de $4TuO^3.K^2O$, ne subit aucune décomposition sensible dans l'eau.

Détermination de la concentration des ions hydrogène d'une solution d'acide tétramolybdique.

Nous avons pris les p_H de solutions de dihydrate $MoO^3.2H^2O$ renfermant des concentrations variées en $4MoO^3.H^2O$.

$C_{(4MoO^3.H^2O)}$	C_H (1)	$\frac{C_H}{C_{(4MoO^3)}}$	Coeff. d'ionisat.
0,0426	0,0275	0,64	0,32
0,0277	0,0213	0,77	0,385
(2) 0,0245	0,0197	0,804	0,402
0,01335	0,0142	1,06	0,530
0,00554	0,00725	1,31	9,655

On voit que le rapport $\frac{C_H}{C_{4MoO^3}}$ ne dépasse pas 2; ceci est d'accord

(1) Les valeurs de P_H sont connues à 0,02 près,
(2) Thèse Honnelaître (Fac. Sciences de Nancy, 1925).

avec la formule :

$$(4MoO^3O)H^2 \rightleftarrows (4MoO^3O) + 2H$$

en particulier la dernière mesure est incompatible avec la formule :

$$(8MoO^3.O)H^2$$

il faudrait que $\frac{C_H}{C_{8MoO^3}} \leqslant 2$ c'est-à-dire $\frac{C_H}{C_{4MoO^3}} \leqslant 1$.

Conséquences analytiques de la courbe de neutralisation. — 1° Le virage à la phtaléine étant très net dans le cas de la neutralisation complète par la potasse ou la soude, on pourra doser alcalimétriquement les solutions de MoO^3.

2° L'anhydride calciné peut lui-même être dosé, *à l'ébullition.*

Nous avons vu qu'il était en effet légèrement soluble à 100°, la partie dissoute se neutralise instantanément, il se redissout du MoO^3, etc.

Cette propriété intéressante peut être appliquée au contrôle de la pureté de MoO^3, obtenu dans le grillage du sulfure (méthode de dosage qui sera décrite plus loin). En particulier, si MoO^3 renfermait SiO^2, celle-ci ne serait pas dosée dans le titrage.

Comparaison potentiométrique des solutions de divers molybdates (préparés à l'avance) avec des solutions synthétiques de $MoO^3.2H^2O$ et de base, renfermant le même rapport : $\frac{MoO^3}{Base}$.

Nous verrons plus loin qu'il existe toute une catégorie de molybdates. dérivant tous d'un même anhydride MoO^3, comme il existe une série de phosphates dérivant d'un même anhydride P^2O^5 ($P^2O^5.Na^2O = 2PO^3Na$; $P^2O^5.Na^2O.H^2O = P^2O^2Na^2H^2$; $P^2O^5.2Na^2O.H^2O = 2PO^4Na^2$; $P^2O^5.2Na^2O = P^2O^7Na^4$).

Ces divers phosphates, renferment deux à deux le même rapport $\frac{\text{anhydr.}}{\text{base}}$ et cependant en solution, ils ont un p_H différent, des réactions chimiques différentes.

Par exemple, les solutions de PO^4H^3 neutralisées par 1 NaOH (PO^4H^2Na) n'ont pas du tout les propriétés de PO^3Na, de $P^2O^7Na^2H^2$.

En est-il de même des divers molybdates caractérisés par un rapport donné $\frac{\text{anhydride}}{\text{base}}$, et des solutions synthétiques de dihydrate molybdique et de soude, de mêmes concentrations en MoO^3 et en base ?

S'il y a un seul état en solution, il y aura un seul p_H *possible pour un rapport* $\frac{\text{anhydr.}}{\text{base}}$ *fixé* et cette valeur *sera la même quel que soit le mode de préparation du produit étudié.*

S'il y a plusieurs états, chacun d'eux sera en général caractérisé par un p_H différent. Nous verrons plus loin (1) qu'il est prudent de

(1) Etude des solutions d'acide phosphomolybdique et des mélanges acides phosphorique et tétramolybdique.

faire les mesures pour plusieurs rapports $\frac{\text{anhyd.}}{\text{base}}$ différents, si l'on veut caractériser avec sûreté deux états différents. Nous croyons intéressant de vérifier d'abord sur le cas de PO^4H^3 et de $P^2O^7H^4$ les indications ci-dessus.

A des solutions M/45 de $P^2O^7H^4$ ou de ses sels, nous avons comparé des solutions M/22,5 de PO^4H^3 ou de ses sels.

Nature de la solution	p_H	p_H des solut. synthet.	Mode d'obtention des solutions
PO^4H^3	1,76	»	»
$P^2O^7H^4$..................	1,62	»	»
(1) PO^4H^2Na..................	4,60	4,50	$PO^4H^3 + NaOH$
(2) $1/2\,P^2O^7H^4 + 1/2\,P^2O^7Na^4$ ..	4,03	4,09	$P^2O^7H^4 + 2NaOH$
(3) $P^2O^7Na^4$..................	10,15	10,2	$P^2O^7H^4 + 4NaOH$
(4) PO^4HNa^2..................	8,64	8,54	$PO^4H^3 + 2NaOH$

Les solutions (1) et (2) d'une part, (3) et (4) d'autre part, renferment le même rapport $\frac{\text{anhydride}}{\text{base}}$, et ont des p_H différents; l'état de ces solutions est différent, comme le confirment leurs réactions chimiques.

Nous donnons aussi l'exemple du cas de l'acide phosphomolybdique et du mélange *équivalent* de PO^4H^3 et de MoO^4H^2.

0g,774 de $P^2O^3.24MoO^3.61H^2O$ sont titrées par KOH $n/5 \times 1{,}070$, (40cc,1 de KOH donnent $2PO^4K^2H + 24MoO^4K^2$).

On a employé l'électrode à la quinhydrone, opposée à l'électrode au calomel saturée.

cc. KOH	Valeurs de p_H — Acide phosphomolybdique préparé à l'avance			Mélange $PO^4H^3 + 24MoO^3.H^2O$
0	1,66	—	1,64	1,64
1		1,71		1,72
2	1,80	—	1,78	1,80
3		1,86		1,89
4	2,0	—	2,03	2,0
5	2,28	—	2,32	2,15
6	2,56			2,32
7	2,96			2,58
8	3,72			2,94
9	4,35			3,38
10	4,90			3,91

etc...

(1) L'identité des valeurs de P_H peut paraître vérifiée à une mauvaise approximation; mais nous rappellerons d'abord que notre appareil de mesure ne permettait pas d'avoir plus de 2 millivolts, ensuite que dans le cas des solutions synthétiques, une très faible erreur sur la mesure des liqueurs peut entraîner une erreur notable, sur le P_H du mélange, si on est en particulier au voisinage d'un virage de la courbe.

On voit que la différence entre les deux solutions n'apparaît qu'à partir de 5 cc. de KOH. Pour affirmer l'identité de deux solutions, ou leur différence, il est donc indispensable de faire *plusieurs mesures pour des rapports* $\frac{acide}{base}$ *différents.*

Application aux molybdates.

a) *Comparaison potentiométrique des solutions de molybdates.* — Potentiel mesuré avec l'électrode à la quinhydrone, opposée à l'électrode au calomel saturée.

Sel	E millivolts	
	Neutralisation de $MoO^3\,2H^2O$	Solution du sel préparé à l'avance
$3MoO^3$, K^2O, $3H^2O$. (1)	200	201
$3MoO^3$, K^2O, $3H^2O$. (2)	206-204	204-205
$2MoO^3$, K^2O, H^2O	175	175
Paramolybdate d'ammoniaque	188	187
Trimolybdate d'ammoniaque	206	206
Tétramolybdate d'ammoniaque	194	194

Pour un rapport $\frac{MoO^3}{Base}$ déterminé, il n'y a qu'un seul état en solution.

b) *Action de la chaleur sur une solution de* MoO^3, $2H^2O$.

	E millivolts
Solution froide	351
Solution bouillie, puis refroidie	352

L'état de la solution n'a pas changé.

c) *Action de la chaleur sur une solution de tétramolybdate de soude.*

	E millivolts
Solution froide	240
Solution bouillie pendant 1/4 d'heure, puis refroidie	240

L'état n'a pas changé non plus.

Remarque : Toutes ces mesures ont été faites sur les solutions diluées, de façon à éviter l'apparition d'un précipité, un tel phénomène n'étant pas compatible avec le but de nos mesures.

Conclusion : Quelle que soit la préparation du sel, il n'y a en solution qu'un équilibre pour un rapport $\frac{MoO^3}{Base}$ déterminé. *Toutes nos conclusions relatives à la courbe de neutralisation de* MoO^3, $2H^2O$ *sont donc vraies pour tous les molybdates en solutions.*

Nous ferons de cette remarque une application très intéressante dans le dosage de MoO^3 « libre » pour les molybdates de soude renfermant un pourcentage élevé d'eau d'hydratation ; le sel déshydraté (1) redissous dans l'eau, reprend le même état que la solution du sel hydraté. *(A suivre).*

N° 135. — Sur la synthèse et l'hydrolyse d'un diéther glycérophosphorique : l'acide α.β-diglycéromonophoaphorique et sur la constitution de l'acide orthophosphorique; par MM. Octave BAILLY et Jacques GAUMÉ.

(13.7.1926).

Abstraction faite des isomères d'ordre stéréochimique, la théorie prévoit l'existence de sept diéthers glycérophosphoriques que, pour la clarté de l'exposé, on peut ranger en deux groupes : les diéthers glycéromonophosphoriques et les diéthers glycérodiphosphoriques.

A. — *Diéthers glycérodiphosphoriques :* ils sont au nombre de deux : le diéther ou acide glycéro-α.α'-diphosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}O\end{cases}\!\!\!\begin{matrix}HO\\HO\\ \end{matrix}\!\!>P{=}O$$

et le diéther ou acide glycéro-α.β-diphosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\O{-}CH^2{-}CH{-}O\end{cases}\begin{matrix}HO\\HO\\ \end{matrix}\!\!>P{=}O \qquad \text{(CH portant } CH^2{-}OH)$$

B. — *Diéthers glycéromonophosphoriques :* ils sont au nombre de cinq que l'on peut ranger en deux sous-groupes :

a) *Deux diéthers monoglycéromonophosphoriques* de formule $PO^4HC^3H^5.OH$: le diéther ou acide α.α'-monoglycéromonophosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}OH\\O{-}CH^2\\O{-}CH^2\end{cases}\!\!>CH{-}OH$$

et le diéther ou acide α.β-monoglycéromonophosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}OH\\O{-}CH{-}CH^2{-}OH\\O{-}CH^2\end{cases}\quad(CH{-}CH^2 \text{ liés})$$

b) *Trois diéthers diglycéromonophosphoriques* de formule $PO^4H[C^3H^5(OH)^2]^2$: le diéther ou acide α.α-diglycéromonophosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}OH\\O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}OH\\O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}OH\end{cases}$$

(1) A 250-300°.

le diéther ou acide β.β-diglycéromonophosphorique :

$$O=P\begin{cases}OH\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\text{-}OH\\ CH^2\text{-}OH\end{matrix}\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\text{-}OH\\ CH^2\text{-}OH\end{matrix}\end{cases}$$

et le diéther ou acide α.β-diglycéromonophosphorique :

$$O=P\begin{cases}OH\\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\text{-}OH\\ CH^2\text{-}OH\end{matrix}\end{cases}$$

Les diéthers glycérodiphosphoriques sont des corps sans intérêt pratique ni théorique. P. Carré et l'un de nous (1) ont montré qu'ils prennent naissance dans l'éthérification de la glycérine par les phosphates monoalcalins. Leur principale propriété est d'engendrer des sels alcalino-terreux insolubles (2). Ils sont doués, de plus, d'une très grande stabilité, comparable à celle des deux monoéthers ou acides α et β glycérophosphoriques.

Les diéthers glycéromonophosphoriques sont, au contraire, des corps très intéressants en ce sens que l'industrie mondiale en fabrique *transitoirement*, chaque jour, des centaines de kilogrammes dans l'importante production des glycérophosphates médicamenteux. Il est, en effet, classique, depuis les travaux de P. Carré (3), que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique et les phosphates monoalcalins, surtout si elle a lieu sous pression réduite, ne conduit pas d'emblée à l'obtention des deux monoéthers ou acides α et β-glycérophosphoriques visés, mais à celle de diéthers glycéromonophosphoriques, que l'industrie transforme ensuite par hydrolyse et *dans une seconde phase de la fabrication*, en un mélange des deux monoéthers α et β :

$$PO^4HC^3H^5\text{-}OH + H^2O = PO^4H^2C^3H^5(OH)^2$$
$$PO^4H[C^3H^5(OH)^2]^2 + H^2O = PO^4H^2C^3H^5(OH)^2 + C^3H^5(OH)^3$$

Un intérêt évident s'attache, de ce fait, à l'étude des diéthers glycéromonophosphoriques. C'est cet intérêt qui a inspiré les recherches qui font l'objet de ce mémoire ainsi que celles déjà publiées par l'un de nous sur le même sujet.

Il résulte, d'ores et déjà, de ces dernières, que les diéthers glycéromonophosphoriques, corps très instables en milieu acide ou alcalin et facilement transformables dans un tel milieu, en monoéthers

(1) O. Bailly. *Ann. de Chimie*, 9e série, t. 6, p. 120 et 256.

(2) Nous avons récemment montré (*J. ph. Ch.*, 8e série, t. 1, p. 241), que le résidu insoluble dans l'eau des glycérophosphates de calcium commerciaux est précisément constitué par les sels de calcium des acides glycérodiphosphoriques.

(3) P. Carré. Thèse pour le doctorat ès sciences physiques, Paris 1904.

selon les deux équations ci-dessus, présentent, en *solution aqueuse neutre*, une stabilité très grande, puisqu'ils sont alors réfractaires à toute hydrolyse sous l'influence de l'ébullition même prolongée.

Seule, à ce jour, la synthèse du diéther α.α-diglycéromonophosphorique a été réalisée. Elle est due à Emil Fischer et Ernst Pfähler (1). Les savants allemands sont partis de l'acétoneglycérine que l'action de l'oxychlorure de phosphore, en présence de pyridine, transforme en diéther ou acide diacétoneglycéromonophosphorique :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3{-}C{-}CH^3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \quad\; O \\
\qquad\quad OH \qquad\qquad\quad | \qquad | \\
O{=}P \begin{cases} OH \\ O{-}CH^2{-}CH{-}CH^2 \\ O{-}CH^2{-}CH{-}CH^2 \end{cases} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \quad\; O \\
\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3{-}C{-}CH^3
\end{array}
$$

Ce diéther a été obtenu à l'état de sel de baryum cristallisé. Son hydrolyse sulfurique ménagée conduit, par élimination des résidus acétoniques, au diéther α.α-diglycéromonophosphorique également isolé sous forme de sel de baryum, mais qu'il a été impossible d'obtenir cristallisé.

L'hydrolyse ménagée du diéther α.α-diglycéromonophosphorique donne naissance au monoéther ou acide α-glycérophosphorique avec élimination d'une molécule de glycérine :

$$
O{=}P\begin{cases} OH \\ O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}OH \\ O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}OH \end{cases} + H^2O
$$

$$
= O{=}P\begin{cases} OH \\ OH \\ O{-}CH^2{-}CH{-}OH{-}CH^2{-}OH \end{cases} + C^3H^5(OH)^3
$$

Les recherches que nous allons maintenant décrire sont relatives à la synthèse du diéther α.β-diglycéromonophosphorique.

Nous avons d'abord essayé de réaliser cette synthèse par action de l'α-monochlorhydrine de la glycérine sur le β-glycérophosphate de sodium, mais les mauvais rendements obtenus nous ont obligés à abandonner cette réaction pour avoir recours à l'action de l'épichlorhydrine sur le même sel, pour ainsi dire *quantitative* :

$$
O{=}P\begin{cases} O{-}Na \\ O{-}Na \\ O{-}CH{<}\begin{matrix} CH^2{-}OH \\ CH^2{-}OH \end{matrix} \end{cases}
+ \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2{-}Cl \end{matrix}\!\!>\!O
= NaCl + O{=}P\begin{cases} O{-}Na \qquad\quad O \\ O{-}CH^2{-}CH{-}CH^2 \\ O{-}CH{<}\begin{matrix} CH^2{-}OH \\ CH^2{-}OH \end{matrix} \end{cases}
$$

Cette action conduit à la formation d'un diéther mixte glycido-β-glycérophosphorique, facilement transformable par fixation d'une

(1) E. Fischer et E. Pfähler, *D. ch. G.*, t. **53**, p. 1618-1621.

molécule d'eau sur la fonction oxyde d'éthylène, en diéther α.β-diglycéromonophosphorique :

$$O{=}P\begin{cases}O\text{-}Na \\ O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH\text{-}CH^2} \\ O\text{-}CH<^{CH^2\text{-}OH}_{CH^2\text{-}OH}\end{cases} + H^2O = O{=}P\begin{cases}O\text{-}Na \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH \\ O\text{-}CH<^{CH^2\text{-}OH}_{CH^2\text{-}OH}\end{cases}$$

Nous avons éprouvé d'assez grandes difficultés pour séparer ce diéther du chlorure de sodium corrélativement formé. Nous verrons, en effet. que l'eau et l'alcool méthylique qui, tous deux, dissolvent abondamment le chlorure de sodium, sont les seuls solvants de l'α.β-diglycéromonophosphate de sodium. Nous avons dû, par suite, avoir recours à un procédé détourné pour isoler ce diéther : par double décomposition avec le sulfate d'argent, nous avons substitué au chlorure de sodium du sulfate de sodium strictement insoluble dans l'alcool méthylique, de sorte que, par évaporation de la liqueur et reprise du résidu par cet alcool, il nous a été possible d'isoler le diéther visé à l'état de sel de sodium pur.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés : Dans un flacon de résistance appropriée et pouvant être hermétiquement bouché, on introduit successivement :

β-Glycérophosphate de sodium crist.....	76gr,50
Epichlorhydrine (P. E. 116°)...........	20 cc.
Eau distillée..........................	250 cc.

Ou place le mélange à l'étuve à 60° en ayant soin de l'agiter fréquemment jusqu'à disparition totale de l'épichlorhydrine et obtention d'une liqueur complètement homogène. On plonge alors le flacon dans un bain d'eau bouillante daus lequel on l'abandonne pendant trois heures, puis l'on évapore son contenu à siccité au B.M. bouillant.

Ces conditions assurent à la fois une réaction presque quantitative de l'épichlorhydrine et du β-glycérophosphate de sodium et la transformation complète de la fonction oxyde d'éthylène en groupement dihydroxylé. Si l'on reprend, en effet, le résidu ci-dessus par l'eau et que l'on complète le volume à 250 cc., on peut faire les constatations suivantes :

a) Lá liqueur (que nous appellerons liqueur A pour la commodité de l'exposé qui suit) neutre à la phtaléine est, en même temps, sensiblement neutre à l'hélianthine; il faut utiliser, en effet, 0cc,8 d'acide sulfurique N/2 pour faire passer de la neutralité de l'un à l'autre de ces indicateurs 20 cc. de cette liqueur, ce qui correspond à la formation de 98 0/0 de diéther.

b) Un dosage volumétrique du chlorure de sodium formé, effectué par la méthode de Charpentier-Volhard corrobore exactement ce pourcentage.

c) Quant à la complète hydrolyse de la fonction oxyde d'éthylène on peut recourir, pour la mettre en évidence, à la propriété

qu'a ce groupement fonctionnel (1) de réagir sur l'oxhydryle libre du phosphate monoacide du sodium PO^4Na^2H, à la température du laboratoire. Si l'on additionne la liqueur A d'un volume donné d'une solution titrée de phosphate bisodique et que l'on abandonne ce mélange à lui-même pendant plusieurs jours, on peut constater au bout de ce temps, qu'il n'a pas disparu trace du phosphate introduit dont la totalité est toujours précipitable à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Ces constatations faites, l'isolement du diéther s'effectue de la façon suivante : à la dissolution de 15gr,30 de sulfate d'argent dans 750 cc. d'eau bouillante, ou ajoute 100 cc. de liqueur A. On sépare par filtration l'abondant précipité de chlorure d'argent formé et, après avoir vérifié que le filtrat ne donne plus ni la réaction des chlorures, ni celle de l'argent, on l'évapore à siccité au B.-M. On reprend à plusieurs reprises le résidu par l'alcool méthylique pur, en décantant et filtrant chaque fois la solution alcoolique. On réunit les liqueurs d'épuisement, on les évapore au B.-M. et on abandonne le résidu obtenu sous une faible épaisseur, dans un dessiccateur sulfurique dans lequel on fait le vide et que l'on place à la glacière. Le diéther ne tarde pas à cristalliser.

Analyse. — L'analyse a été effectuée après séjour de deux heures à l'étuve à 120°.

Trouvé : PO^3Na 0/0, 37.71 et 37.86; P 0/0, 11.62 et 11.51. — Calculé pour $PO^4Na[C^3H^5(OH)^2]^2 = 268$: PO^3Na 0/0 : 38.06; P 0/0 11.56.

(1re prise d'essai : 0gr,5674, PO^3Na : 0gr,2140, $P^2O^7Mg^2$: 0gr,2362. 2e prise d'essai : 0gr,7000, PO^3Na: 0gr,2650; $P^2O^7Mg^2$: 0gr,2886.)

Doué d'une saveur à la fois sucrée, brûlante et un peu astringente l'α.β-diglycéromonophosphate de sodium est extrêmement hygroscopique : abandonné au contact de l'air, il en absorbe instantanément l'humidité et se transforme rapidement en uue masse pâteuse transparente puis eu un liquide sirupeux. C'est dire qu'il est soluble en toute proportion dans l'eau. Egalement très soluble dans l'alcool méthylique, il est insoluble dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, l'acétate d'éthyle et le chloroforme, qui le précipitent de sa solution méthylique.

Sa solution aqueuse concentrée n'a fourni de précipité avec aucun des nombreux sels métalliques dont nous l'avons additionnée. Il semble donc que la très grande solubilité dans l'eau soit une propriété générale des α.β-diglycéromonophosphates métalliques.

Soumis à la calciuatiou l'α.β-diglycéromonophosphate de sodium abandonne un résidu de métaphosphate de sodium PO^3Na.

Mais la propriété la plus intéressante de ce corps par les conclusions théoriques qu'on peut en déduire, réside dans son hydrolyse alcaline ménagée : chauffé au B.-M. bouillant, en solution aqueuse étendue, avec une proportion équimoléculaire de soude, il couduit, en effet, *quantitativement*, à l'obtention d'un mélange, eu proportions à peu près égales, des deux monoéthers ou acides α et β gly-

(1) O. BAILLY. *Ann. Ch.*, 9e série, t. 6, p. 134 et 135.

cérophosphoriques, sans la moindre mise en liberté d'acide phosphorique :

$$2O=P\begin{cases}ONa \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH \\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\text{-}OH\\CH^2\text{-}OH\end{matrix}\end{cases} + 2Na\text{-}OH$$

$$= O=P\begin{cases}ONa \\ ONa \\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\text{-}OH\\CH^2\text{-}OH\end{matrix}\end{cases} + O=P\begin{cases}ONa \\ ONa \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH\end{cases} + 2C^3H^5(OH)^3$$

L'étude de cette hydrolyse s'effectue facilement à partir de la liqueur A.

A 200 cc. de cette liqueur on ajoute un égal volume de soude normale et on place le mélange obtenu dans une capsule de porcelaine que l'on abandonne au B.-M. bouillant pendant deux heures. Si, après refroidissement, on ramène le volume total à 400 cc. on constate qu'il faut utiliser 9^{cc},95 d'acide sulfurique normal pour faire passer 20 cc. de la liqueur neutre à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine (calculé dans l'hypothèse d'une hydrolyse totale selon l'équation ci-dessus : 10 cc.).

L'hydrolyse du diéther α β-diglycéromonophosphorique est donc complète dans ces conditions et il reste à rechercher si les deux monoéthers ou acides α et β glycérophosphoriques ou l'un seul d'entre eux a ainsi pris naissance. A la liqueur d'hydrolyse on ajoute alors 44 gr. de chlorure de calcium cristallisé, puis, peu à peu et en agitant, un égal volume d'alcool à 90°. Un abondant précipité de glycérophosphate de calcium très bien cristallisé prend aussitôt naissance, que l'on recueille après quelques instants de repos, que l'on essore, que l'on lave au moyen d'alcool à 45° jusqu'à ce qu'il soit entièrement privé de chlorure de sodium et que l'on sèche à l'étuve à 40°. Son poids est de 45 gr. C'est dire que le rendement de l'opération est sensiblement théorique.

L'analyse attribue à ce sel la formule $PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1{,}5\,H^2O$. En effet :

a) Il faut utiliser 10 cc. d'acide sulfurique normal pour faire passer la solution aqueuse de 2^{gr},37 de ce sel de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine (calculé pour $PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1{,}5\,H^2O$: 10 cc.).

b) 0^{gr},5000 de sel abandonne à la calcination un poids de 0^{gr},2701 de pyrophosphate de calcium. On a donc :

$$\frac{PO^4CaC^3H^5(OH)^2, n\,H^2O}{P^2O^7Ca^2} = \frac{0{,}5000}{0{,}2701} = 1{,}85$$

(Calculé pour $n = 1{,}5$: 1,86)

Nous avons appliqué à ce sel la méthode de fractionnement décrite antérieurement par l'un de nous (1) dans l'étude des glycé-

(1) O. BAILLY, *Ann. Ch.*, 9e série, t. 6. p. 216.

rophosphates globaux provenant de l'hydrolyse des lécithines, c.-à-d. que nous l'avons transformé, par double décomposition avec CO^3Na^2, en sel de sodium. que nous avons soumis à la cristallisation fractionnée. Nous sommes. d'ailleurs, parvenus à modifier la technique de l'opération, de telle façon qu'elle est infiniment plus simple à mettre en œuvre, qu'elle nécessite une prise d'essai relativement peu importante et qu'elle conduit à des résultats beaucoup plus précis, on pourrait presque dire quantitatifs, tandis que les résultats fournis par la technique antérieurement utilisée n'étaient que d'ordre qualitatif.

A 23gr,70 du glycérophosphate de calcium global précédemment obtenu, on ajoute 28gr,60 de carbonate de sodium cristallisé et 200 cc. d'eau distillée et on maintient le mélange au B.-M. bouillant jusqu'à double décomposition complète. On filtre à la trompe, on lave le précipité de carbonate de calcium resté sur le filtre et on réunit les eaux de lavage au filtrat. On évapore le tout en consistance sirupeuse, on ajoute trois volumes d'alcool à 90° et l'on mélange à plusieurs reprises à l'aide d'un agitateur. Le β-glycérophosphate de sodium ne tarde pas à cristalliser. On le recueille et on l'essore à la trompe, tandis que la liqueur filtrée se divise en deux couches que l'on sépare au moyen d'une ampoule à décantation. La couche inférieure est une solution saturée d'α-glycérophosphate de sodium et la couche supérieure est constituée par de l'alcool.

Le β-glycérophosphate de sodium resté sur le filtre est encore souillé d'isomère α. On le dissout dans très peu d'eau distillée bouillante et l'on fait cristalliser au moyen d'alcool comme précédemment. On filtre à nouveau à la trompe. On répète encore une fois la même purification et l'on sèche prudemment. Le poids du β-glycérophosphate de sodium ainsi obtenu est de 15gr,05. L'analyse lui attribue la composition $PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2 + 5H^2O$. Il faut, en effet, utiliser 10 cc. d'acide sulfurique normal pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine la solution aqueuse de 3gr,06 de ce sel (calculé pour $PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2 + 5H^2O$: 10 cc.). Soumis à l'oxydation bromée, il couduit à l'obtention d'une liqueur dans laquelle la recherche de l'acide dioxyacétonephosphorique donne un résultat négatif. Il s'agit donc bien de l'isomère β.

Quant à l'isomère α contenu dans la liqueur mère et dans les filtrats provenant de la purification de l'isomère β, on peut, pour plus de commodité, le transformer en sel de calcium, plus facilement maniable. On réunit liqueur mère et filtrats que l'on dilue avec un peu d'eau distillée. On ajoute d'abord du chlorure de calcium en léger excès, puis un égal volume d'alcool à 90°. On recueille le précipité cristallisé à la trompe, on le lave et on le sèche. Son poids est de 10gr,85 et l'analyse lui attribue la formule $PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1,5H^2O$. Il faut, en effet, utiliser exactement 10 cc. d'acide sulfurique normal pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine, la solution aqueuse de 2gr,37 de ce sel. Soumis à l'oxydation bromée en solution aqueuse, selon la technique décrite par l'un de nous, ce sel conduit à l'obtention d'une liqueur renfermant en abondance de l'acide dioxyacétonephospho-

phorique que l'on peut mettre en évidence, soit directement par les réactions colorées classiques de Denigès, soit indirectement, après transformation en méthylglyoxal par action de SO^4H^2 concentré jouant à la fois le rôle d'agent de déshydratation et d'hydrolyse. Il s'agit donc bien de l'isomère α (1) (vraisemblablement souillé d'un peu d'isomère β).

Il y a lieu de remarquer que le rapport des poids moléculaires du β-glycérophosphate de sodium et de l'α-glycérophosphate de calcium est très voisin de celui des poids de ces deux corps obtenus dans le fractionnement ci-dessus, puisque l'on a, d'une part :

$$\frac{PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2 + 5H^2O}{PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1,5H^2O} = \frac{306}{237} = 1,29$$

et d'autre part : $\frac{15,05}{10,85} = 1,38$.

Il résulte de cette observation que l'hydrolyse du diéther α.β-diglycéromonophosphorique donne naissance à des quantités sensiblement équimoléculaires des deux monoéthers α et β et peut, dès lors, être représentée par l'équation déjà formulée.

Conclusions.

Deux conclusions théoriques dignes d'être soulignées, découlent de ce travail :

1°) La synthèse du diéther α.β-diglycéromonophosphorique, à partir du monoéther β, suivie de l'hydrolyse de ce diéther, constitue

(1) Il résulte de recherches minutieuses qu'il y a lieu de revenir légèrement sur les teneurs en eau de cristallisation des deux variétés cristallisées d'α-glycérophosphate de calcium décrites par l'un de nous. L'une de ces variétés, qui s'obtient à la température du laboratoire et par précipitation alcoolique, cristallise en réalité avec 1,5 H^2O et a, par suite, pour formule $PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1,5 H^2O$. L'autre variété, qui s'obtient par précipitation à la température de l'ébullition, en utilisant la propriété qu'ont, en général, les sels alcalino-terreux des monoéthers orthophosphoriques d'être moins solubles à chaud qu'à froid, cristallise anhydre et a, par suite, pour formule $PO^4CaC^3H^5(OH)^2$.

On sait, d'autre part, que le β-glycérophosphate de calcium cristallise anhydre, qu'on l'obtienne par précipitation alcoolique à la température du laboratoire (15 à 20°), ou en portant à l'ébullition sa solution aqueuse.

Il était, dès lors, curieux de rechercher comment se comporterait à la précipitation alcoolique, à la température du laboratoire, un mélange des deux isomères α et β. Il résulte de nos essais que chaque isomère ne se comporte pas, alors, comme s'il était seul et que la teneur en eau de cristallisation du mélange d'α et de β glycérophosphate de calcium ainsi obtenu, correspond à la formule $PO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 1,5H^2O$. L'isomère α semble donc imposer à l'isomère β sa propriété de cristalliser avec 1,5 H^2O.

Ce fait cadre avec la teneur en eau du glycérophosphate de calcium global provenant de l'hydrolyse de notre diéther α.β.

un curieux procédé de passage (avec un rendement de l'ordre de 50 0/0) de l'acide β à l'acide α-glycérophosphorique.

2°) Le même cycle d'opérations apporte, sinon une preuve, du moins une forte probabilité expérimentale en faveur de l'*égalité des trois fonctions de l'acide orthophosphorique* généralement admise aujourd'hui, bien que contraire aux apparences thermochimiques (expériences classiques de Berthelot et Louguinine) et à la façon dont se comporte cet acide vis-à-vis des indicateurs colorés.

La position du reste de glycérine attaché en α dans la molécule du diéther α.β-diglycéromonophosphorique exigerait, en effet, si les trois fonctions de cet acide étaient réellement dissemblables, que le monoéther α résultant de l'hydrolyse de ce diéther soit différent du classique monoéther α, puisque l'éthérification y porterait sur la fonction moyenne, au lieu d'affecter la fonction faible.

Or, il n'en est rien. Il y a là, à défaut d'une démonstration de l'égalité des trois fonctions de PO^4H^3, *une preuve expérimentale de l'égalité de deux d'entre elles*, qui constitue du moins et selon l'expression que nous avons employée ci-dessus, une forte probabilité en faveur de l'analogie totale des trois fonctions. La preuve expérimentale de cette complète similitude ne saurait être fournie que par l'étude d'un triéther orthophosphorique mixte $O{=}P\begin{cases} O.R_1 \\ O.R_2 \\ O.R_3 \end{cases}$.

N° 136. — Sur la préparation des chlorhydrines de l'oxyde de mésityle; par MM. PASTUREAU et BADER.

(7.8.1926.)

L'un de nous a montré en collaboration avec M. Bernard (1) que l'oxyde de mésityle fixe facilement l'acide hypochloreux sur sa double liaison pour donner une chlorhydrine.

Lors de nouvelles préparations de cette chlorhydrine, nous avons remarqué certaines irrégularités dans les points d'ébullition et nous avons pensé qu'elles étaient dues à la présence des deux chlorhydrines prévues par la théorie.

Pour résoudre le problème, nous avons repris la préparation de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle sur de fortes quantités par la méthode de Baeyer et par celle de Detœuf, afin de pouvoir séparer les isomères éventuels.

Après de nombreux fractionnements, très soignés, nous avons obtenu deux produits passant à point fixe :

L'un d'eux qui est la chlorhydrine précédemment décrite, distille à 73° sous 10 mm., et s'obtient avec un rendement de 25 0/0. C'est un liquide huileux incolore d'odeur piquante, qui se colore rapidement à la lumière en violet puis en noir.

Le second qui passe à 68° sous 10 mm. et qui se forme avec un rendement de 8 0/0 environ présente les mêmes propriétés, mais est un peu plus stable à la lumière et ne se colore qu'au bout de quelques jours.

(1) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1555.

Le dosage du chlore dans cette chlorhydriue a donné les résultats suivants :

Poids de la substance, 0gr,2198. Poids de chlore trouvé, 0gr,0514. Cl 0/0, trouvé 23.37. Calculé 23,41.

Nous avons isolé des têtes de fractionnement de ces chlorhydrines, un dérivé chloré non saturé $\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(Cl)-CO-CH^3$ bouillant à 39-41° sous 10 mm., identique au produit obtenu par H. Pauly et Lieck (1) en faisant agir la potasse alcoolique vers le dérivé dichloré de l'oxyde de mésityle. C'est un liquide fortement lacrymogène, fixant le brome en solution chloroformique et donnant de l'acétone par oxdation permanganique. Soumis à l'analyse ce produit a donné :

Dosage du chlore : Poids de la substance 0gr,1286. Poids de chlore trouvé 0,03439. Cl 0/0 trouvé 26,73. Calculé 26,76.

Densité $d_{20} = 1{,}0235$. Indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}4570$. Réfraction moléculaire trouvée 34.91. Réfr. mol. calc. 34,45.

Ce corps non saturé donne avec la semicarbazide, une semicarbazone chlorée normale :

$$\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(Cl)-C(=N-NH-CO-NH^2)-CH^3$$

fondant à 167° en se décomposant.

Analyse de la semicarbazone :

Dosage de l'azote : Poids de la substance 0gr,1164. Azote 22cc,2 à 20° et 740 mm. N 0/0 trouvé 21,13, calculé 21,17.

Dosage du chlore : Poids de la substance 0gr,0929. Poids de chlore trouve 0,01739, Cl 0/0 trouvé 18,73, calculé 18,71.

Nous avons d'autre part distillé un échantillon de chlorhydrine de l'oxyde de mésityle, vieux de quatre mois, dans lequel les deux isomères n'avaient pas été séparés.

Nous n'avons retrouvé que des traces de chlorhydrine accompagnée d'eau, d'acide chlorhydrique et de produits fortement lacrymogènes.

Nous croyons pouvoir formuler ainsi la décomposition des chlorhydrines :

La chlorhydrine $\frac{CH^3}{CH^3}>C(OH)-CH(Cl)-CO-CH^3$ fournit de l'eau et ce dérivé chloré non saturé $\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(Cl)-CO-CH^3$.

La chlorhydrine isomère $\frac{CH^3}{CH^3}>C(Cl)-CH(OH)-CO-CH^3$ fournit de

(1) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 504.

l'acide chlorhydrique et un composé $\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(OH)-CO-CH^3$ ou sa forme tautomère $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CO-CO-CH^3$.

Lorsqu'on traite la chlorhydrine $\frac{CH^3}{CH^3}>C(OH)-CH(Cl)-CO-CH^3$ par la semicarbazide, on n'obtient pas la semicarbazone correspondante, mais bien la semicarbazone chlorée non saturée décrite plus haut, ce qui montre la facile déshydratation de la chlorhydrine pendant la préparation de la semicarbazone.

La formation facile de la semicarbazone :

$$\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(Cl)-C(=N-NH-CO-NH^2)-CH^3$$

à partir du dérivé chloré non saturé de l'oxyde de mésityle ou de sa chlorhydrine semble en contradiction avec les résultats obtenus par Ruppe et Kessler (1) qui n'ont pu obtenir de semicarbazone avec le dérivé bromé correspondant :

$$\frac{CH^3}{CH^3}>C=C(Br)-CO-CH^3$$

Elle est au contraire d'accord avec les résultats obtenus par Viguier (2) qui par l'action de la semicarbazide sur l'aldéhyde α-bromocrotonique a obtenu la semicarbazone bromée :

$$CH^3-CH=C(Br)-CH=N-NH-CO-NH^2$$

N° 137. — Sur quelques dérivés de la propylidène et de l'isoamylidène-acétone ; par M. PASTUREAU et Mlle ZAMENHOF.

(7.8.1926.)

La propylidène-acétone $CH^3-CH^2-CH=CH-CO-CH^3$ et l'isoamylidène-acétone $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CH=CH-CO-CH^3$ sont des matières premières facilement accessibles depuis les travaux de Barbier et Bouveault (3).

En partant de ces deux composés, notre but était d'obtenir à

(1) *D. ch G.*, 1909, t. **42**, p. 4715.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1913, t. **23**, p. 466.
(3) *C. R.*, 1894, t. **118**, p. 198 ; 1895, t. **120**, p. 1268

l'aide des dérivés organomagnésiens R'MgX des alcools tertiaires non saturés $R\text{-}CH{=}CH\text{-}C(OH)\langle^{R'}_{CH^3}$ qui nous auraient permis d'atteindre par action des acides hypochloreux, hypobromeux, hypoiodeux, les halohydrines des glycérines trisubstituées $R\text{-}CHOH\text{-}CHX\text{-}C(OH)\langle^{R'}_{CH^3}$ et ces glycérines elles-mêmes.

Nous avons bien obtenu ces halohydrines, mais ces composés sont particulièrement instables et nous n'avons pu arriver à les transformer en glycérines correspondantes.

Nous avons amélioré le rendement de la préparation de la propylidène et de l'iso-amylidène-acétone par l'emploi du procédé d'aldolisation de M. Grignard, en isolant les cétols intermédiaires qui ont été ensuite déshydratés par l'acide oxalique.

I. — Préparation de la propylidène et de l'iso-amylidène-acétone en passant par les cétols correspondants.

Nous avons obtenu ces deux cétols :

$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ (hexanol-3-one-5)

$(CH^3)_2 > CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ (méthyl-2-heptanol-4-one-6)

par la méthode qui a permis à MM. Grignard et Dubien d'obtenir l'heptanol-4-one-6 (1).

Mode opératoire. — Un flacon de Mariotte fermé avec un bouchon par lequel passe un thermomètre et contenant un mélange de : acétone ordinaire 200 gr., éther 40 gr., solution de soude à 15 0/0, 100 gr. est couché sur une machine à agiter. L'ouverture latérale du flacon est en communication avec une ampoule à robinet par laquelle on introduit goutte à goutte dans l'espace de six heures 100 gr. d'aldéhyde propionique. Le flacon est agité à une vitesse de 110-120 secousses à la minute. Pendant toute l'opération la température du mélange doit être maintenue entre zéro et cinq degrés par de la glace entourant le flacon.

L'addition de l'aldéhyde étant terminée on prolonge encore l'agitation pendant deux heures. Au bout de ce temps on sépare les deux couches; la couche inférieure est épuisée à l'éther et les éthers d'épuisement sont réunis à la couche supérieure. On lave avec de l'acide acétique dilué, de la solution de carbonate de sodium et enfin à l'eau. On dessèche sur du sulfate de sodium anhydre, on distille l'éther et l'acétone et on rectifie le résidu sous pression réduite.

(1) *Ann. Chim.* (10), 1924, t. 11, p. 288.

On obtient ainsi l'hexanolone avec un rendement d'environ 60 0/0.

La méthylheptanolone s'obtient de la même façon, il suffit de ne pas dépasser la température de 20 degrés et le rendement est voisin de 70 0/0.

Pour transformer ces cétols en les cétones non saturées correspondantes, nous avons employé le procédé de M. Locquin (1) qui consiste à distiller lentement le cétol avec 2 0/0 d'acide oxalique anhydre. Le produit ainsi obtenu a été séparé de l'eau par décantation, desséché sur du sulfate de sodium anhydre et pour achever sa dessiccation, distillé ensuite avec un tiers de son poids de benzène parfaitement sec.

Nous avons ainsi obtenu par cette méthode la propylidène acétone avec un rendement de 90 0/0 de la théorie par rapport au cétol, soit 54 0/0 par rapport au propanal, contre 25 0/0 par la méthode de Barbier et Bouveault.

L'isoamylidène-acétone a été obtenue avec un rendement de 90 0/0 par rapport au cétol, soit 63 0/0 par rapport à l'isovaléral, contre 50 0/0 par la méthode de Barbier et Bouveault.

II. — Cétols et glycols dérivés.

Les deux cétols produits dans la première phase de la préparation des deux acétones éthyléniques, ont été isolés et caractérisés :

Hexanol-3-one-5 CH^3-CH^2-CHOH-CH^2-CO-CH^3

Ce cétol est un liquide incolore, presque inodore. Rectifié dans un vide de 30 mm. il perd un peu d'eau à chaque tour de fractionnement, ce qui est facile à constater en prenant chaque fois ses constantes physiques : on trouve un léger abaissement de la densité et lorsque la déshydratation est un peu avancée, on perçoit l'odeur caractéristique de la propylidène-acétone.

Des deux composés, cétone-éthylénique et cétol, c'est donc ce dernier qui est le moins stable. Il possède une grande tendance à se déshydrater pour donner la cétone. C'est le contraire de ce que pensent Franke et Kohn (2) qui attribuent aux cétones non saturées de ce type, ayant une double liaison voisine du carbonyle, une tendance à attirer l'humidité de l'atmosphère et à fixer l'eau sur leur double liaison pour donner naissance à un cétol.

L'hexanolone bout à 90° sous 25 mm., densité $d_{18} = 0,951$ indice de réfraction $n_D^{18} = 1,4368$.

Réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 31,98$.

Réfraction moléculaire calculée = 31,43.

Analyse. — Subst., 0gr,1672 ; CO^2, 0,3818 ; H^2O, 0,1568. — trouvé : C 0/0, 62,28. — Calculé : 62,02. — Trouvé : H 0/0, 10,48. — Calculé : 10,42.

(1) *Ann. Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 41.
(2) *Mon. f. Ch.*, 1899, t. **20**, p. 880.

Méthyl-2-heptanol-4-one-6

$$\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\rangle CH-CH^2-CHOH-CH^2-CO-CH^3$$

Ce cétol constitue un liquide incolore assez mobile. A l'état impur, il possède une action légèrement lacrymogène dont le produit pur est privé. On peut le distiller sous pression réduite, sans la moindre décomposition.

Il bout à 75° sous 7 mm., densité $d_{20} = 0,9217$, indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4366$.

Réfraction moléculaire = 40,82. Réfraction moléculaire calculée = 40,63.

Analyse. — Subst., 0gr,1436; CO² 0,3492; H²O, 0,1448. — Trouvé : C 0/0, 66,32. — Calculé : 66,61. — Trouvé : H 0/0, 11,28. — Calculé : 11,19.

Glycols obtenus par action des dérivés organomagnésiens sur l'hexanolone et sur la méthylheptanolone.

Ces glycols ont été préparés en faisant réagir une molécule de cétol sur deux molécules de bromure de magnésium alcoyle. Le rendement varie entre 80 et 90 0/0 de rendement théorique.

Méthyl-5-hexanediol-3.5

$$CH^3-CH^2-CHOH-CH^2-\underset{\displaystyle OH}{C}\langle\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}$$

obtenu par action du bromure de magnésium méthyle sur l'hexanolone. Il bout à 121° sous 30 mm., densité $d_{18} = 0,9321$, indice de réfraction $n_D^{18} = 1,4407$.

Réfraction moléculaire = 37,41. Réfraction moléculaire calculée = 37,37,

Analyse. — Subst , 0gr,1204 ; CO², 0gr,2792 ; H²O, 0,1318. — Trouvé : C 0/0, 63,24. — Calculé : 63,57. — Trouvé : H 0/0, 12,30. — Calculé : 12,21 ,

Méthyl-5-heptane-diol-3.5

$$CH^3-CH^2-CHOH-CH^2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH^3}{C}}-C^2H^5$$

Ce glycol produit de la réaction de l'hexanolone sur le bromure de magnésium éthyle bout à 121° sous 23 mm : densité $d_{18} = 0,9299$. Indice de réfraction $n_D^{18} = 1,4467$. Réfraction moléculaire = 41,95. Réfraction moléculaire calculée = 41,97.

Analyse. — Subst., 0gr,1802 ; CO², 0,4327 ; H²O, 0,2018. — Trouvé : C 0/0, 65,48. — Calculé : 65,69. — Trouvé : H 0/0, 12,53. — Calculé : 12,42.

Diméthyl-2.6-heptanediol-4.6

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Ce composé a été préparé par action du bromure de magnésium méthyle sur la méthylheptanone. Il bout à 97° sous 7 mm., densité $d_{18} = 0,9020$, indice de réfraction $n_D^{13} = 1,4370$. Réfraction moléculaire = 46,52. Réfraction moléculaire calculée = 46,57.

Analyse. — Subst., 0gr,1696; CO^2, 0,4182; H^2O, 0,1882. — Trouvé : C 0/0, 67,25. — Calculé , 67,43. — Trouvé : H 0/0, 12,42. — Calculé : 12,59.

Diméthyl-2.6-octanediol-4.6

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Ce glycol a été obtenu par action du bromure de magnésium éthyle sur la méthylheptanolone. Il bout à 130° sous 21 mm. Densité $d_{12} = 0,9118$, indice de réfraction $n_D^{12} = 1,4453$. Réfraction moléculaire = 51,16. Réfraction moléculaire calculée = 51,17.

Analyse. -- Subst., 0gr,1174 ; CO^2, 0,2960; H^2O, 0,1320. — Trouvé : C 0/0, 68,76. — Calculé : 68,89. — Trouvé : H 0/0, 12.59. — Calculé : 12,73.

III. — Alcools tertiaires non saturés et carbures diéthyléniques.

En faisant agir les bromures de magnésium alcoyles sur la propylidène et sur l'isoamylidène acétone, nous avons obtenu une série d'alcools tertiaires nouveaux. Ces composés s'obtiennent très facilement avec un rendement de 80 0/0 environ.

Ce sont tous des liquides mobiles parfaitement incolores possédant une odeur assez forte, très agréable chez les dérivés de la méthylhepténone, moins chez ceux de la propylidène acétone.

Méthyl-5-hexène-3-ol-5

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Cet alcool obtenu par action du bromure de magnésium méthyle sur la propylidène acétone possède une odeur rappelant celle du persil, c'est un liquide volatil bouillant à 49° sous 11 mm.

Densité $d_{18} = 0,8536$, indice de réfraction $n_D^{18} = 1,443$.

Réfraction moléculaire = 35,44. Réfraction moléculaire calculée = 35,45.

Analyse. — Subst., 0gr,2012 ; CO^2, 0,5422; H^2O, 0,2186. — Trouvé : C 0/0, 73.47. — Calculé : 73,61. — Trouvé : H 0/0, 12.16, — Calculé : 12,37.

Méthyl-5-heptène-3-ol-5

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown C^2H^5\end{matrix}$$

Cet alcool obtenu à l'aide du bromure d'éthylmagnésium bout à 103° sous 75 mm., son odeur rappelle celle du précédent.

Densité $d_{20} = 0{,}8571$, indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}4465$.

Réfraction moléculaire = 39,91. Réfraction moléculaire calculée = 40,05.

Analyse. — Subst., 0gr,1704; C 0/0, 0,4662, H²O, 0,1922. — Trouvé : C 0/0, 74,62. — Calculé 74,92. — Trouvé : H 0/0, 12,62, — Calculé : 12,59

Diméthyl-2.6-heptène-4.ol-6

$$\begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Ce composé a été obtenu par action du bromure de magnésium méthyle sur l'isoamylidène acétone. Cet alcool possède une odeur fine très agréable de rose citronnée. Il bout à 48° sous 5 mm.

Densité $d_{16} = 0{,}8308$, indice de réfraction $n_D^{16} = 1{,}4373$.

Réfraction moléculaire = 44,84. Réfraction moléculaire calculée = 44,66.

Analyse. — Subst. 0gr,1916; CO², 0,5322, H²O, 0,2156. — Trouvé : C 0/0, 75,75. — Calculé : 75.98. — Trouvé : H 0/0, 12,59. — Calculé : 12,76.

Diméthyl-2.6-heptanol-6

$$\begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Cet alcool tertiaire saturé a déjà été obtenu par MM. Grignard et Escourrou (1) par hydrogénation catalytique dans le vide sur ponce nickelée du diméthyl-2.6-heptène-2-ol-6 de Barbier.

Nous l'avons préparé au laboratoire de M. Vavon par fixation de deux atomes d'hydrogène sur l'alcool précédent en présence de noir de platine. Cet alcool constitue un liquide incolore bouillant à 48° sous 7 mm. Ses constantes trouvées sont les suivantes : Densité $d_{20} = 0{,}8186$, indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}4242$. Réfraction moléculaire = 44,95. Réfraction moléculaire calculée = 45.05.

Diméthyl-2.6-octène-4-ol-6

$$\begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown C^2H^5\end{matrix}$$

Cet alcool a été préparé par action du bromure de magnésium éthyle sur l'isoamylidène acétone. Il a une odeur voisine de celle de son homologue inférieur et bout à 70° sous 11 mm.

(1) *C. R.*, 1923, t. 11, p. 93.

Densité $d_{18} = 0,8374$, indice de réfraction $n_D^{18} = 1.4397$.
Réfraction moléculaire = 49,44. Réfraction moléculaire calculée = 49,26.

Analyse. — Subst., 0g,1584; CO^2, 0,4448; H^2O, 0,1848, — Trouvé : C 0/0, 76,59. — Calculé : 76,82. — Trouvé : H 0/0, 12,96. — Calculé : 12.91.

Carbures de déshydratation.

Les alcools précédents se déshydratent facilement en donnant des carbures diéthyléniques à doubles liaisons conjugées.

La déshydratation a été effectuée à l'aide de l'acide oxalique anhydre en chauffant à reflux à 130° au bain d'huile pendant une demi-heure. Au bout de ce temps et après refroidissement on dissout l'acide oxalique dans l'eau : on décante le carbure légèrement coloré en brun, on le lave au carbonate de sodium et à l'eau, on dessèche et on rectifie sur un morceau de sodium.

Diméthyl-2.6-heptadiène-4.6

$$\begin{matrix} & & CH^3 \\ CH^3 \searrow & & | \\ \quad CH-CH^2-CH=CH-C=CH^2 \\ CH^3 \nearrow & & \end{matrix}$$

Ce carbure a été obtenu pour la première fois par M. Grignard (1) en 1901 en faisant agir l'iodure de magnésium méthyle sur l'iso-amylidène acétone. Nous avons obtenu ce carbure en déshydratant le diméthylhepténol par l'acide oxalique.

Le diméthylheptadiène est un liquide incolore très volatil, ayant une odeur agréable. Il bout à 31° sous 7 mm.

Densité $d_{22} = 0,7923$, indice de réfraction $n_D^{22} = 1,4606$.
Réfraction moléculaire = 42,06. Réfraction moléculaire calculée = 42,74.

En solution chloroformique refroidie par un mélange de glace et de sel, ce carbure absorbe le brome également dissous dans le chloroforme. Lorsque la quantité de brome absorbée est de deux atomes pour une molécule de carbure, la réaction s'arrête brusquement. Le brome ajouté ensuite n'est absorbé que très lentement en même temps que se produisent des fumées abondantes d'acide bromhydrique.

Nous avons fait l'ozonide du carbure, au laboratoire de M. Guntz et parmi les produits de la démolition par l'eau additionnée de SO^2 nous avons caractérisé le méthylglyoxal et le formol.

Diméthyl-2.6.octadiène-4.6

$$\begin{matrix} & & CH^3 \\ CH^3 \searrow & & | \\ \quad CH-CH^2-CH=CH-C=CH-CH^3 \\ CH^3 \nearrow & & \end{matrix}$$

Ce composé a été obtenu par la déshydratation du diméthyloctènol.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1901, p. 478.

out à 58° sous 12 mm.

Densité $d_{20} = 0,7933$, indice de réfraction $n_D^{20} = 1,456$.

Réfraction moléculaire = 47,33. Réfraction moléculaire calculée = 47.34.

Analyse. — Subst., 0gr,1608; CO^2, 0,5100; H^2O, 0,1892. — Trouvé : C 0/0, 86,5. — Calculé : 86,87. — Trouvé : H 0/0, 13,17. — Calculé 13,13.

IV. — Halohydrines dérivées des alcools tertiaires non saturés.

1° *Chlorhydrines de l'éthyldiméthylglycérine et de l'isobutyldiméthylglycérine.* — Ces chlorhydriues ont été préparées en collaboration avec M. Bader par action de l'acide hypochloreux sur les alcools non saturés correspondants.

L'acide hypochloreux a été obtenu par la méthode de M. Detœuf à l'aide de la chlorurée (1).

Chlorhydrine de l'éthyldiméthylglycérine

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{OH}{CH}\text{---}\underset{Cl}{CH}\text{---}\underset{OH}{C}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Préparation : On prend une solution de chlorurée à 94gr,45 par litre, 500 gr. additionnée de 7 gr. d'acide acétique et l'on ajoute peu à peu en agitant 57 gr. de méthylhexénol. La température s'élève environ à 40°. Au bout de deux heures on constate par un dosage du chlore actif que la réaction est terminée. Après neutralisation, dessiccation et récupération de l'éther d'extraction, on fractionne dans le vide et on obtient 10 gr. de produit pur bouillant à 86° sous 13 mm., soit un rendement de 12 0/0.

Dosage du chlore par la méthode au sodium alcool :

Poids de la substance, 0gr,1950. Chlore trouvé, 0,04118.

Cl 0/0, trouvé 21,06. Calculé 21,29.

Cette chlorhydrine est un liquide huileux peu stable, qui ne tarde pas à brunir en se décomposant avec formation d'eau et d'acide chlorhydrique.

Nous avons obtenu le même composé, mais avec un rendement encore inférieur par l'action du bromure de magnésium méthyle sur la chlorhydrine de la propylidène-acétone obtenue par M. Bader (2).

Chlorhydrine de l'isobutyldiméthylglycérine ·

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}\underset{OH}{CH}\text{---}\underset{Cl}{CH}\text{---}\underset{OH}{C}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Cette chlorhydrine a été obtenue en agitant pendant 30 heures un

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 1, p. 102.

(2) *C. R.*, 1926, t. 182, p. 527.

mélange de sol. de chlorurée à 320 gr. par litre 70 gr., acide acétique 5 gr., diméthylhepténol 71 gr.

Le composé obtenu constitue un liquide incolore bouillant à 91° sous 11 mm. Le rendement est de 16 0/0 du rendement théorique.

Densité $d_{22} = 1,4638$, indice de réfraction $n_D^{22} = 1,026$.

Réfraction moléculaire = 52,16. Réfraction moléculaire calculée = 51,51.

Dosage du chlore par la méthode au sodium alcool.

Poids de la substance, 0gr,2208. Chlore trouvé, 0,04047.

Cl 0/0, trouvé 18,32. Calculé 18,23.

2° *Bromhydrines de l'éthyldiméthyl et de l'isobutyldiméthylglycérine.* — Nous avons préparé ces deux bromhydrines par le procédé de Read et Hook (1) en faisant agir l'eau de brome conservée pendant deux jours à l'abri de la lumière sur le méthylhexénol et sur le diméthylhepténol.

Ces bromhydrines sont des corps éminemment altérables. Elles noircissent immédiatement à la lumière et au bout d'une heure ou deux on observe un dépôt de gouttelettes d'eau sur les parois du récipient.

Bromhydrine de l'éthyldiméthylglycérine. — Elle constitue un liquide huileux bouillant à 87° sous 22 mm.

Le rendement obtenu a été de 30 0/0 du rendement théorique.

Dosage du brome (méthode au sodium alcool).

Poids de la substance, 0gr,2424. Poids du brome trouvé, 0,0916.

Br 0/0, trouvé 37,78. Calculé 37.89.

Bromhydrine de l'isobutyldiméthylglycérine. — C'est un liquide huileux distillant entre 115 et 120° sous 20 mm.

Dosage du brome (méthode sodium alcool).

Poids de la substance, 0gr,2106. Poids du brome trouvé, 0,0704.

Br 0/0, trouvé 33,43. Calculé 33,47.

Dibromhydrine de l'isobutyldiméthylglycérine

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}\underset{Br}{CH}\text{—}\underset{Br}{CH}\text{—}\underset{OH}{C}\!\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Nous avons préparé cette dibromhydrine en faisant agir le brome en quantité théorique sur une solution chloroformique de diméthylhepténol refroidie par un mélange de glace et de sel. Après la réaction on lave avec une solution diluée de soude, puis à l'eau. On dessèche sur du sulfate de sodium anhydre puis on élimine le dissolvant à froid sous pression réduite.

La dibromhydrine n'a pu être rectifiée à cause de sa grande sensibilité à la chaleur. Elle constitue un liquide incolore, d'odeur camphrée, ne cristallisant pas même par un refroidissement énergique.

Densité $d_{20} = 1,5101$. indice de réfraction $n_D^{20} = 1,5023$.

Réfraction moléculaire = 60,82. Réfraction moléculaire calculée = 60,80.

(1) *Chem. Soc.*, 1920, p. 1214.

Dosage du brome : Poids de la substance, 0gr,3574. Poids du brome trouvé, 0,1885. Br 0/0, trouvé, 52,73 Calculé, 52,98.

Abandonnée à elle-même à l'abri de la lumière la dibromhydrine se décompose rapidement. Au bout de 12 heures on observe des fumées abondantes d'acide bromhydrique et un trouble dû à la formation d'eau résultant de la déshydratation de l'oxhydrile tertiaire. Au bout de 24 heures la décomposition est si avancée qu'on aperçoit sur les parois du récipient de grosses gouttes d'eau.

La saponification de cette dibromhydrine par le carbonate de potassium à la température de 120° nous a fourni un dérivé bromé extrêmement stable chez lequel le brome situé au voisinage d'une double liaison n'est pas susceptible d'être enlevé par le carbonate de potassium.

Ce dérivé bromé non saturé qui bout à 62° sous 5 mm. répond à l'une des deux formules :

$$(CH^3)_2{>}CH\text{-}CH^2\text{-}CH(Br)\text{-}C{=}C(OH)\text{-}C{<}(CH^3)_2 \qquad (CH^3)_2{>}CH\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}C{=}C(Br)\text{-}C{<}(CH^3)_2$$

Densité $d_{18} = 1,175$, indice de réfraction $n_D^{18} = 1,485$.

Réfraction moléculaire = 53,93. Réfraction moléculaire calculée = 54,34.

Dosage du brome : Poids de la substance, 0gr,1832. Poids du brome trouvé, 0,0656. Br 0/0 trouvé, 35,81. Calculé, 36.19.

Nous avons essayé d'obtenir les iodhydrines de l'éthyldiméthyl et l'isobutyldiméthylglycérine. Les deux alcools non saturés correspondants fixent très bien l'acide hypoïodeux par l'oxyde jaune de mercure et l'iode, mais les composés obtenus étaient des liquides incristallisables dont nous n'avons pu isoler les iodhydrines.

N° 138. — Sur un isomère présumé du méthylène amino-acétonitrile. Méthylène-bis-imino-diacétonitrile $CH^2[N(CH^2CN)^2]^2$; par M. Marcel DELÉPINE.

(9.7.1926.)

Le méthylène-amino-acétonitrile est une substance bien cristallisée fus. à 129°, découverte en 1894 par Jay et Curtius (1) dans la réaction de l'aldéhyde formique sur le cyanure d'ammonium dissous ou plus exactement sur un mélange de cyanure de potassium et de chlorure d'ammonium :

$$2CH^2O + CNK + ClNH^4 = CH^2{=}N\text{-}CH^2\text{-}CN + ClK + 2H^2O$$

D'ordinaire, le produit primaire de l'action des aldéhydes sur le cyanure d'ammonium est un amino-nitrile. Ici, l'amino-acétonitrile

(1) R. JAY et Th. CURTIUS, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 59.

$H^2N.CH^2.CN$ s'unit à l'aldéhyde formique par son H^2N pour engendrer la combinaison méthylénique peu soluble dans l'eau, peu soluble d'ailleurs aussi dans nombre d'autres solvants; en 1895, lors de leurs recherches sur les dérivés condensés de l'aldéhyde formique avec les composés azotés (ordinairement trimères), Cambier et Brochet (1) n'en purent prendre le poids moléculaire dans le benzène.

Le méthylène-amino-acétonitrile sert de matière première pour le glycocolle ou ses éthers; aussi sa préparation a-t-elle été reprise par divers auteurs, entre autres par Klages (2), dont on suit les préceptes à fort peu de chose près. Pour la compréhension de ce qui va suivre, rappelons cette préparation : à 360 cc. de chlorure d'ammonium dans 1000 gr. d'aldéhyde formique à 40 0/0, que l'on maintient au-dessous de 10°, on ajoute peu à peu une solution de 440 gr. de cyanure de potassium (ou l'équivalent en CNNa) dans 600 gr. d'eau; quand la moitié de cette solution est ajoutée, la liqueur est devenue limpide; à ce moment, en même temps que l'autre moitié de cyanure, ou ajoute 250 gr. d'acide acétique. L'opération dure 3 à 4 heures. Au bout de ce temps, on essore le méthylène-amino-acétonitrile (280 gr.) qui a cristallisé; le rendement théorique serait de 450 gr. Il reste encore beaucoup de matériaux dissous.

En modifiant les conditions, Klages (3) réussit à obtenir une substance fusible à 86° que, d'après un dosage d'azote, puis ensuite d'après une analyse complète, il considéra comme isomère du méthylène-amino-acétonitrile (1 et 2), soit $(C^3H^4N^2)^x$.

Parmi les propriétés du nouvel isomère, Klages nota que l'acide chlorhydrique et l'alcool le transforment en formal diéthylique et en un chlorhydrate fus. à 165°. Mais bien que Curtius eût permis amicalement à Klages de rechercher la cause de l'isomérie, ce dernier ne revint pas sur le sujet. Notons que Klages attribuait au méthylène-amino-acétonitrile proprement dit une formule dimère $(C^3H^4N^2)^2$, d'après des déterminations ébullioscopiques.

Récemment, en 1924, l'étude du produit fus. à 86° fut reprise par Johnson et Rinehart. Dans un premier mémoire (4), ces auteurs ont observé : que ce produit se forme toujours dans le liquide essoré du méthylène-amino-acétonitrile fus. à 129°; que les deux isomères (supposés) diffèrent par leur forme cristalline; qu'on ne peut les transformer l'un dans l'autre; qu'enfin, ils présentent tous deux non pas un poids moléculaire double de $C^3H^4N^2$, mais un poids moléculaire triple; que du second isomère, fus. à 86°, on ne peut passer au glycocolle et que sa présence doit même être cause des faibles rendements obtenus dans la transformation du méthylène-amino-acétonitrile en glycocolle (5). Ils proposèrent d'appeler res-

(1) R. Cambier et A. Brochet, *Bull. Soc. chim.* [3], 1895, t. **15**, p. 416.
(2) A. Klages, *J. prakt. Chem.* [2], 1902, t. **65**, p. 188.
(3) A. Klages, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1506.
(4) T. B. Johnson et H. W. Rinehart, *Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 768.
(5) Pour une technique avantageuse, voir M. H. Carré, *Biochem. J.*, 1922, t. **16**, p. 702.

pectivement les corps fus. à 129° et à 86°, α et β-hydroformamine-cyanide.

Dans un second mémoire, les savants américains (1) montrèrent principalement que sous l'influence des bases, l'isomère α libère la moitié de son azote et l'isomère β les deux tiers.

J'avais déjà eu l'occasion de m'occuper du méthylène-amino-acétonitrile en 1903, à propos de recherches plus générales relatives à l'action de l'acide cyanhydrique sur quelques dérivés azotés des aldéhydes (2). En particulier, tandis que l'éthylidène-amino-propionitrile $CH^3CH{=}N.CH(CH^3).CN$ fixe rapidement l'acide cyanhydrique, le méthylène-amino-acétonitrile ne le fait pas; ce qui pouvait recevoir une interprétation du fait de la polymérisation du dernier, sans que d'ailleurs on pût le prévoir, puisque la méthylène-méthylamine $(CH^2{=}N.CH^3)^3$ polymérisée s'unit à l'acide cyanhydrique (3). Je n'avais pas à cette époque observé la formation de l'isomère fus. à 86°, mais il y a quelque temps, ayant préparé du méthylène-amino-acétonitrile en vue de me procurer l'amino-acétonitrile pour le transformer en éthylène-diamine, d'après un travail de Fargher (4), j'obtins le corps en question.

Contrairement à mes devanciers, averti par mes recherches antérieures de la complexité des réactions réciproques des aldéhydes, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, j'ai pensé que le corps fus. à 86°, n'était pas un isomère du méthylène-amino-acéto-nitrile trimérisé $C^9H^{12}N^6$, mais que c'était la combinaison méthylénique de l'iminodiacétonitrile, c'est-à-dire :

$$\begin{matrix} CN\text{-}CH^2 \\ CN\text{-}CH^2 \end{matrix}\Big> N\text{-}CH^2\text{-}N \Big< \begin{matrix} CH^2\text{-}CN \\ CH^2\text{-}CN \end{matrix} = C^9H^{10}N^6$$

D'ailleurs, la formule du trimère $(CH^2{=}N\text{-}CH^2\text{-}CN)^3$ ou :

$$CN\text{-}CH^2\text{-}N \Big< \begin{matrix} CH^2\text{-}N\text{-}CH^2\text{-}CN \\ \quad\quad > CH^2 \\ CH^2\text{-}N\text{-}CH^2\text{-}CN \end{matrix} = C^9H^{12}N^6$$

n'admet pas d'isomérie; elle n'est qu'un cas particulier des trimérisations si fréquentes parmi les combinaisons méthyléniques.

Les combinaisons centésimales des deux combinaisons sont les suivantes :

$C^9H^{10}N^6$..........	C, 53.46 ;	H, 4.95 ;	N, 41.58	pour 100
$C^9H^{12}N^6$..........	C, 52.94 ;	H, 5.89 ;	N, 41.17	—

(1) H. W. Rinkhart et B. Johnson, *Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 1653.

(2) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1903, t. **29**, p. 1178, 1198.

(3) R. G Fargher, *Chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. 1351.

(4) J. R. Bailey et D. F. Sydner (*Am. Chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 935) en opérant avec CNH additionné de ClH, transformèrent aisément le méthylène-amino acétonitrile en $CN.CH^2.NH\ CH^2.CN$; plus tard, J. R. Bailey et H. L. Loelite (*Ibid.*, 1917, t. **39**, p. 2453), reconnurent que, conformément à mes expériences antérieures, la fixation n'a pas lieu avec l'acide cyanhydrique pur, exempt d'acide chlorhydrique. Cette union est donc subordonnée à des phénomènes de catalyse dont il faut tenir compte.

Klages a bien donné des chiffres conformes à la deuxième formule, mais Johnson et Rinehart n'ont publié que des dosages d'azote, ce qui est insuffisant, les différences de composition étant très petites Il est intéressant de noter que la composition $C^9H^{10}N^6$, avec la formule de constitution $CH^2[N(CH^2.CN)^2]^2$ a été indiquée par Jongkees (1) pour une substance cristallisée obtenue dans l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'imino-diacétonitrile $NH(CH^2.CN)^2$; l'auteur n'ayant pas indiqué de point de fusion, l'identité avec le corps fus. à 86° ne peut être établie; d'ailleurs, Jongkees déclare ne pas s'expliquer comment cette combinaison a pu prendre naissance.

La nature du composé fus. à 86° restant indéterminée, j'ai entrepris la justification de la formule $CH^2[N(CH^2CN)^2]$, tant par des données analytiques que par des expériences de synthèse.

1° L'azote correspond bien à la formule indiquée. Aux dosages déjà fournis, je puis ajouter les suivants : 41.6 et 41.7 0/0, ainsi que des combustions concordantes.

2° La formule proposée correspond bien aux données de Rinehart et Johnson; les deux tiers de l'azote appartenant aux quatre fonctions nitriles doivent pouvoir être expulsées par l'action des alcalis.

3° Si on fait bouillir un mélange composé de : 10 gr. de subst. fus. à 86°, 9 cc. d'acide chlorhydrique et 20 cc. d'alcool à 95°, on observe une dissolution rapide avec dégagement de l'odeur de formal diéthylique $CH^2(OC^2H^5)^2$; après refroidissement, on obtient de belles aiguilles incolores, de saveur très acide, fusibles à 151° dont l'analyse correspond à la formule $ClH.HN(CH^2.CN)^2$; les deux tiers de l'azote en sont chassés sous forme d'ammoniaque par la soude étendue bouillante, conformément à la constitution proposée. — Trouvé 0/0 : Cl, 26,3; N total, 32,0; N nitrilique, 21,4. Calculé 0/0 : Cl, 26,9; N total, 31,9; N nitrilique, 21,3.

Le chlorhydrate en question issu de la réaction :

$$CH^2[N(CH^2\text{-}CN)^2]^2 + ClH + 2C^2H^5\text{-}OH$$
$$= CH^2(OC^2H^5)^2 + 2ClH\text{-}NH(CH^2\text{-}CN)^2,$$

correspond évidemment à celui de Klages, dont Johnson et Rinehart n'avait pu dériver de glycocolle. Il est très soluble dans l'eau; sa solution aqueuse additionnée d'aldéhyde formique reproduit en quelques instants la substance originelle fusible à 86°.

4° Le tétranitrile bouilli avec l'eau de baryte jusqu'à cessation d'odeur ammoniacale prend une légère teinte jaune avec odeur caramélique faible due sans doute à l'action de la base sur l'aldéhyde formique. Si on ajoute ensuite exactement autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour neutraliser la baryte et si l'on concentre, de l'aldéhyde formique s'échappe, puis l'on obtient finalement de l'acide imiuodiacétique; une recristallisation, avec décoloration par le noir animal, le fournit en belles aiguilles incolores fus. à 225°, contenant 10,6 0/0 d'azote (calc. pour $NH(CH^2.CO^2H)^2$,

(1) W. J. A. Jongkees, *Rec. Tr. P-B.*, 1908, t. **27**, p. 287.

10,5 0/0). Cet acide forme un sel de zinc peu soluble en lames carrées, comme l'a décrit Heintz. Trouvé OZn 0/0, 40,2 au lieu de 40,7 pour $C^4H^5O^4Zn$.

D'ailleurs, on peut reproduire le composé fus. à 86° de plusieurs façons. 1° En ajoutant de l'aldéhyde formique (5cc,5 à 38 gr. pour 100 cc.) à de l'iminoacétonitrile (8gr,1) dissous dans de l'acide chlorhydrique 2N (50 cc.); il se forme presque aussitôt avec un rendement de 74 0/0 des cristaux fus. à 82-83°, qu'une recristallisation dans l'alcool à 50 0/0 (6 p. à l'ébullition) donne purs, fus. à 86°. On réussit aussi avec de l'acide acétique au lieu d'acide chlorhydrique, mais la réaction est plus lente et le rendement moindre. 2° En ajoutant à du méthylène-amino-acétonitrile (6gr,8 ou 0mol,1) de l'acide cyanhydrique (2gr,7 ou 0mol, 1) en solution aqueuse au quart), puis 9 gr. de CH^2O à 35 0/0 (0mol,1 au lieu de 0,05 et uue goutte d'acide chlorhydrique. Il y a bientôt dissolution complète, puis il se développe des cristaux dont la masse s'accroît rapidement; après 3 ou 4 jours, on a pu essorer 9 gr. de cristaux fus. d'emblée à 85-86°, dont le mélange avec des cristaux recueillis à la suite d'une préparation de méthylène-amino-acétonitrile, n'a pas subi de dépression. On peut donc passer du méthylène-amino-acétonitrile à son prétendu isomère.

Cette dernière expérience explique la genèse du méthylène-bis-imino diacétonitrile. En effet, s'il y a un petit excès d'aldéhyde formique et de cyanure, on peut admettre que l'acide acétique utilisé dans la réaction met en liberté de l'acide cyanhydrique susceptible de s'unir au méthylène-amino-acétonitrile pour engendrer l'iminodiacétonitrile et celui-ci s'unit à son tour à l'aldéhyde formique (explication par la 1re synthèse). L'aldéhyde formique en présence d'acétate ou de chlorure d'ammonium est d'ailleurs capable de créer l'acidité requise pour la deuxième synthèse dont tous les éléments sont encore présents lors d'une préparation de méthylène-amino-acétonitrile, après qu'on a enlevé la majeure partie de ce dernier.

Ces résultats, tant analytiques que synthétiques, ne laissent aucun doute que le présumé isomère du méthylène-amino-acétonitrile est bien le méthylène-bis-imino-diacétonitrile.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 139. — Sur le mécanisme des réactions photochimiques de l'o-nitrobenzaldéhyde et de quelques-uns de ses produits de condensation; par Ioan TANASESCU.

(2.8.1926.)

Partie Théorique.

Ciamician et Silber (1) ont montré que l'*o*-nitrobenzaldéhyde subit une isomérisation sur l'action de la lumière et se transforme premièrement en acide *o*-uitrosobenzoïque (I). Si l'insolation est

(1) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2041; *D. ch. G.*, t. **35**, p. 1992.

prolongée le processus photochimique va plus loin et l'on obtient d'abord des azoxydérivés et à la fin une masse résineuse, dont on ne peut plus récupérer aucun individu chimique bien défini.

Si l'*o*-nitrobenzaldéhyde est insolée en solution alcoolique on obtient l'*o*-nitrosobenzoate d'éthyle (II). Bamberger et Elger (1) ont vérifié expérimentalement l'hypothèse émise par Ciamician et Silber sur la formation d'un acétal, comme produit intermédiaire, en admettant à leur tour l'existence comme produit intermédiaire (mais sans l'avoir isolé) d'une substance du type carbérinique (III).

N=O ; C(=O)OH (I) — NO ; C(=O)OC²H⁵ (II) — N=O ; C(OC²H⁵)(OC²H⁵)OH (III)

Cette nouvelle hypothèse a été vérifiée à son tour par la formation (par voie photochimique) comme produit principal, d'une substance de type carbérinique, qu'on obtient par l'insolation du spirane (IV)

C⁶H⁴(NO²)—CH<(O-CH²)(O-CH²)>C<(CH²-O)(CH²-O)>CH—C⁶H⁴(NO²) (IV)

qui est un acétal cyclique (2).

Des réactions photochimiques analogues se passent dans le cas des *o*-nitroacétals des polyols (3).

Aucun des auteurs cités plus haut n'a cherché à expliquer la cause intime qui rend l'*o*-nitrobenzaldéhyde susceptible de transformations photochimiques.

Kurt Gebhard (4) cherche à expliquer cette réactivité photochimique par la répartition des champs de valences.

A l'occasion de l'étude que j'ai faite sur la réaction photochimique du bis-*o*-nitrobenzalpentaérythrite-spirane (5) et en général sur les dérivés *o*-nitrobenzylidéniques des polyols (6), j'ai surpris un phénomène qui permet d'expliquer, d'une manière inattendue, le mécanisme de ces réactions photochimiques.

L'*o*-nitrobenzalpentaérythrite-spirane correspond à une formule parfaitement symétrique (IV).

Ayant deux groupements photochimiquement actifs semblables :

C⁶H⁴(NO²)—CH<

(1) Bamberger et Elger, *Annalen der Chemie*, 1910, t. **371**, p. 319.
(2) Ioan Tanasescu, *Buletinul Soc. de Stiinte din Cluj*, 1924, t. **27**, p. 111.
(3) Ioan Tanasescu et Hélène Tanasescu, *Buletinul Soc. de Stiinte din Cluj*, 1925, t. 2, p. 369.
(4) Kurt Gebhard, *J. pr. Ch.*, t. **84**, p. 561.
(5) (6) *Idem, loc. cit.*

il aurait fallu, conformément à la théorie de Sachs et Hilpert (1) que la lumière agisse simultanément sur les deux groupements.

L'étude approfondie du produit qui prend naissance à la suite de cette réaction photochimique, a montré sans aucune ambiguïté qu'un seul des deux groupements a été transformé par l'insolation.

Les analyses correspondent parfaitement pour le produit à la formule (V) qui a un oxydrile.

O–CH² CH²–O
C C C
H O–CH² CH –O OH
NO² (V) N=O

J'ai mis en évidence l'existence de cet oxhydrîle tant par la formation d'un dérivé benzoylé, que par une détermination quantitative, d'après la méthode de Zerevitinoff (2).

Pour une plus rigoureuse démonstration, j'ai fait subir, à la substance initiale même, ces deux réactions, qui auraient dû être toutes les deux négatives. Ainsi j'aurais démontré que l'oxhydrile n'apparaît qu'à la suite de l'insolation.

En effet je n'ai pas obtenu un dérivé benzoylé ; en revanche la réaction Zerevitinoff a mis en évidence l'existence d'un hydrogène mobile (plus une petite fraction).

Ce fait est surprenant, premièrement parce que, en considérant la structure de la substance, il ne devrait pas exister d'hydrogène mobile et ensuite, en admettant quelque mobilité pour l'hydrogène carbérinique, l'expérience aurait dû nous montrer deux hydrogènes mobiles parce qu'il y en a deux, parfaitement pareils dans la molécule et identiques comme fonction.

Cette *préexistence* d'un *seul* hydrogène mobile dans la molécule de l'*o*-nitrobenzalpentaérythrite-spirane, et le fait très remarquable que la réaction photochimique n'a lieu qu'une seule fois, pour une même molécule, m'a fait penser qu'il devait exister quelque relation génétique entre ces deux phénomènes.

J'ai cherché à vérifier cette hypothèse premièrement sur l'*o*-nitrobenzaldéhyde.

Le résultat fut surprenant : la substance parfaitement pure, en solution de pyridine, rigoureusement anhydre, réagit avec l'iodure de méthyl-magnésium et la quantité de méthane dégagé correspond quantitativement à un hydrogène mobile.

Ce fait est tout à fait inattendu, parce que la constitution de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, telle qu'on la formule à présent, ne laisse pas entrevoir l'existence d'un hydrogène mobile.

J'ai fait agir le même réactif sur les isomères méta et para nitrobenzaldéhydes ; le résultat fut négatif.

Quoique l'aldéhyde benzoïque, la *m*-nitro et *p*-nitro benzaldéhyde réagissent un peu avec l'iodure de méthyle-magnésium, les

(1) Sachs et Hilpert, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3425.
(2) Zerevitinoff, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2023 et suiv.

déterminations quantitatives ont montré l'existence d'une petite *fraction* d'hydrogène mobile, seulement.

La conclusion logique que l'on tire de ces recherches est que, dans toute substance sensible à la lumière qui dérive de l'*o*-nitrobenzaldéhyde préexiste un H mobile.

J'ai minutieusement vérifié toutes les substances photochimiquement sensibles, étudiées antérieurement par moi dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidéniques. L'o-nitrobenzylidèneglycol a un hydrogène mobile (avant d'être soumis à l'action de la lumière) que j'ai déterminé quantitativement par la méthode de Zerevitinoff.

Cette substance présente en même temps une réaction photochimique très nette, que j'ai étudiée dans tous ses détails.

Beaucoup plus convaincantes sont les déterminations quantitatives faites sur la di-*o*-nitrobenzylidène-érythrite.

La constitution de cette substance présente une parfaite analogie avec celle de l'*o*-nitrobenzalpentaérythrite-spirane.

Les déterminations quantitatives (Zerevitinoff) faites sur ce dérivé de l'érythrite (les deux stéréoisomères) (1) ont montré que tout comme le spirane déjà mentionné, il préexiste un hydrogène mobile, en plus une fraction. Or dans ce cas aussi, la réaction photochimique étudiée à fond a lieu une seule fois dans la molécule.

De

CH^2–O, CH–O > C(H)–C_6H_4(NO^2)
|
CH–O, CH^2–O > C(H)–C_6H_4(NO^2)

on obtient

CH^2–O, CH–O > C(OH)–C_6H_4(N=O)
|
CH–O, CH^2–O > C(H)–C_6H_4(NO^2)

Aussi bien pour avoir un plus riche matériel en vue de la vérification de cette hypothèse, que pour continuer l'étude des réactions photochimiques des substances obtenues par la condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, j'ai étendu les recherches sur la série de l'*o*-nitro-diphényl et triphénylméthane.

Dans la série de l'*o*-nitro-diphénylméthane les réactions photochimiques ont été peu nettes.

L'idée que les substances du type :

C_6H_4(NO^2)–CH^2–R

(1) Dan RADULESCU et I. TANASESCU, *Buletinul Soc. de Stiinte din Cluj*, 1924, t. 2, p. 216.

sont photochimiquement actives m'a été suggérée par la sensibilité envers la lumière du bis-2.4-nitrobenzylmalonate d'éthyle (1).

NO^2
$COOC^2H^5$
$CH^2-C_6H_4$
C
$CH^2-C_6H_4$
$COOC^2H^5$
NO^2

Même à l'état solide cette substance se colore en vert quand elle est exposée à la lumière. De même lorsqu'elle est en solution benzénique, on peut observer la formation d'un nitroso-dérivé, par le changement de coloration qui va de l'incolore au vert émeraude, en l'exposant à la lumière.

Une étude approfondie de cette réaction photochimique n'a pas encore été faite.

J'ai étudié le mode d'agir envers la lumière de l'*o*-nitro-diphénylméthane :

La synthèse de cette substance a été faite par Geigy et Königs (2). Elle se présente sous l'aspect d'une huile jaune, tellement difficile à purifier, que, quoique le point de départ de nombreuses synthèses dans la chimie organique, on ne trouve pas dans la littérature une seule analyse pour en justifier la constitution.

Soumise à la lumière telle quelle, ou en solution benzénique, elle prend premièrement une faible coloration verte et passe ensuite à l'état d'une masse visqueuse, rouge, dont on ne peut isoler un individu chimique bien défini.

La seule chose que l'on puisse affirmer c'est que cette substance est très sensible à la lumière et demande des conditions tout à fait spéciales pour son étude.

J'ai étudié ensuite le tétranitrodiphéuylméthane :

$C_6H_3 - CH^2 - C_6H_3$
NO^2 NO^2 NO^2 NO^2

Tout à fait surprenant est le fait que cette substance ne montre aucune capacité de transformations photochimiques.

Ses solutions benzénique, alcoolique, chloroformique, etc., exposées pendant 30 jours au soleil d'été, n'ont subi aucune transformation appréciable. De toutes ces solutions j'ai récupéré quantitativement la substance initiale.

(1) Dan Radulescu, *Buletinul Soc. de Stiinte din Cluj*, t. 1, p. 306.

(2) Geigy et Königs, *D. ch. G.*, t. 18, p. 2402; *Idem*, t. 29, p. 1303; *Ann. der chem.*, t. 283, p. 157; *C. R.*, t. 148, p. 101.

Elle est très difficilement soluble dans la pyridine, à froid, de sorte que je n'ai pu voir si elle possède un hydrogène mobile. A chaud, elle est un peu plus soluble. Sa solution pyridinique est colorée en bleu intense. En acidulant, la coloration disparaît.

Dans la série de l'*o*-nitrotriphénylméthane les réactions photochimiques qui ont lieu sont beaucoup plus nettes.

La première substance que j'ai étudiée a été l'*o*-nitrotriphénylméthane :

qui a été synthétisé par A. Kliegl (1). A l'aide de la méthode de Zerevitinoff, j'ai mis en évidence l'existence d'un hydrogène mobile, qui ne peut être que l'hydrogène méthénylique.

Soumis à l'action de la lumière, en solution benzénique (éther acétique, chloroformique, etc.) il se colore rapidement (environ un quart d'heure) en rouge et la coloration devient de plus en plus intense.

Après une insolation de 48 heures, la solution évaporée à sec laisse un résidu visqueux, rouge, avec un caractère nettement acide. Ce produit photochimique se dissoût dans KOH alcoolique, et ne précipite pas par addition d'eau.

En neutralisant la solution alcaline par HCl il précipite une substance amorphe, rouge brique. Le caractère acide et l'intense coloration de cette substance plaident pour la formation d'un dérivé de structure *o*-quinonique :

Si l'insolation de l'*o*-nitrotriphénylméthane est faite en solution pyridinique, il se colore d'abord en jaune clair, puis la solution devient de plus en plus verte et finalement, si l'insolation est continuée plus longtemps (la durée de l'insolation dépend de l'intensité des rayons solaires) elle vire de nouveau vers le jaune. On verse la solution dans l'eau ; il précipite une substance huileuse verte, qui passe assez vite en une masse cristalline que l'on filtre. On la fait bouillir avec de l'éther acétique qui ne la dissout pas

(1) A. Kliegl, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4937.

mais qui extrait la substance non transformée et qui y est par contre très soluble. En opérant de la sorte on obtient une substance blanche à P. F. 185°.

En admettant que la transformation photochimique a lieu d'après le même mécanisme étudié dans des cas analogues, c'est très probable que dans le cas présent il s'est produit un carbinol du type :

Les faits suivants confirment cette supposition :

La solution de cette substance est verte ; elle donne nettement la réaction de Liebermann (nitroso). Elle colore en violet l'acide sulfurique conc. et donne facilement un acétyl-dérivé (voir la partie expérimentale) qui fond à 125°.

En soumettant l'hexanitro-triphényl-méthane à la même réaction photochimiqne j'ai constaté avec beaucoup d'étonnement qu'il n'est pas sensible à la lumière, tout comme le tétranitrodiphénylméthane.

Je n'ai pu constater la présence d'hydrogène mobile dans cette substance parce qu'elle n'est que très peu soluble dans la pyridine à froid.

La solution pyridinique (pipéridinique, quinoléique) est colorée en bleu intense et précipitée par l'éther anhydre dépose une substance bleue verte.

En chauffant cette solution pyrydinique elle devient brune et en additionnant du benzène ou de l'éther anhydre il précipite une substance brune, qui chauffée près de son point de fusion (>300°) fait explosion,

Les analyse élémentaires correspondent à un dérivé monopyridylé (la substance bleue) et à un dérivé dipyridylé (le produit brun) (1).

De tout ce que je viens d'exposer plus haut, il résulte clairement que l'accumulation des groupes nitro dans la molécule du diphényl- et du triphénylméthane empêche l'isomérisation sons l'influence de la lumière. Il reste à vérifier si ce phénomène est dû à un empêchement stérique (l'accumulation des substituants dans la position ortho) ou bien au caractère négativant des groupements nitro.

De ce qui précède il résulte par conséquent que, concomitant avec la sensibilité photochimique de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et de

(1) NOTE. Sur la constitution et les propriétés de ces substances qui, paraît-il, peuvent s'obtenir à partir de tous les dérivés des paranitrodiphényl- et triphénylméthane en relation avec l'apparition de la couleur bleue dans le cas où l'on substitue la pyridine par la potasse caustique, je me réserve le droit de faire une étude ultérieure.

quelques-uns de ses produits de condensation, il existe aussi un hydrogène mobile dans la molécule de ces substances. Mais en considerant la formulation actuelle de l'*o*-nitro-benzaldéhyde on ne peut pas expliquer ce fait.

Une formulation de cette substance qui permet d'expliquer aisément toutes ses propriétés physiques et chimiques me paraît être la suivante :

O = C ; N-OH = O

Une telle formulation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde explique beaucoup d'anomalies que présente cette substance :

a) La présence de l'hydrogène mobile est très facile à comprendre.

b) Le fait surprenant découvert par Seligmann (1), que l'o-nitrobenzaldéhyde est dissoute par la solution aqueuse des alcalis, devient parfaitement plausible. Les méta et para-nitrobenzaldéhydes sont beaucoup moins solubles. Ceci est en parfait accord avec leurs petites sensibilités photochimiques.

c) La condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec les hydrocarbures aromatiques et qui conduit à des substances avec un squelette acridonique s'explique tout aussi aisément.

Ainsi par exemple, la synthèse de l'acridol faite par A. Klieg (2) peut être représentée schématiquement de cette manière :

O = C ; N-OH = O $\xrightarrow{+ \text{HOH}}$ OH—C—OH ; N-OH = O $\xrightarrow[- 2H^2O]{+ \text{benzène}}$

OH—C ; N = O $\xrightarrow{\text{s'isomérise}}$ O = C ; N—OH

Acridol

(1) Richard SELIGMANN, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 819.
(2) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. **47**, p. 1629.

Un mécanisme analogue paraît avoir lieu dans le cas de la formation des aryl-anthroxanes qui se transforment très facilement dans les acridones respectives (1). (Voir aussi la note).

De ce que je viens d'exposer il résulte donc que les *o*-nitrobenzaldéhydes en général peuvent être représentées schématiquement par la formule indiquée plus haut.

Dans ce cas (comme d'ailleurs dans tant d'autres) il est très probable que l'on est en présence d'un équilibre qui peut être représenté schématiquement par :

Dans certaines conditions physiques l'équilibre peut être déplacé vers l'une des deux formes.

Les réactions photochimiques des substances de cette série ne seraient par conséquent qu'une migration du groupe OH de l'atome d'azote sur celui du carbone.

Ce fait n'est pas surprenant, car dans des cas analogues, par des moyens purement chimiques, l'on a observé de telles migrations. Ainsi par exemple l'hydrate de phénylméthylacridinium étant maintenu plus longtemps en solution se transforme en phénylméthylacridol :

En attribuant cette formule à l'*o*-nitrobenzaldéhyde, il résulte premièrement que, dans les réactions photochimiques des substances de cette série, un point capital est de mettre en évidence qualitativement et quantitativement la présence des hydrogènes mobiles.

(2) *Idem.*, *D. ch. G.*, t. 41, p. 1845.

Note. Dans cet ordre d'idées, je fais la mention qu'en partant de la dinitro-2.4-benzaldéhyde avec des hydrocarbures aryliques on obtient, avec la plus grande facilité et avec de bons rendements, des nitroacridones.

On entrevoit en outre la possibilité d'expliquer le mécanisme de quelques réactions d'un caractère tout à fait particulier de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec les hydrocarbures aryliques, chose vérifiée d'ailleurs par la formation des substances citées sommairement plus haut et d'autres produits analogues, dont je poursuis l'étude à présent.

Partie expérimentale.

Les dosages des hydrogènes mobiles préexistant dans les molécules des substances photochimiquement actives, par la méthode de Zerevitinoff.

Toutes les déterminations ont été effectuées à 18°C. Les substances ont été parfaitement purifiées par des recristallisations répétés dans les solvants appropriés et séchées avec le plus grand soin.

O-Nitrobenzaldéhyde :

1° $0^{gr},1424$ subst. ont donné : $25^{cc},2$ sous 729 mm., V_0 $22^{cc},17$.
2° $0^{gr},1358$ subst. ont donné : 24 cc. sous $728^{mm},5$, V_0 $21^{cc},1$.
3° $0^{gr},2414$ subst. ont donné : $38^{cc},5$ sous 721 mm., V_0 $33^{cc},5$.

Une mol. gr. a dégagé : 1° 23516 cc. CH^4; 2° 23419 cc. CH^4; 3° 20961 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420.

M.Nitro-benzaldéhyde :

1° $0^{gr},1818$ subst. ont donné : $6^{cc},5$ sous 717 mm., V_0 $5^{cc},62$.
2° $0^{gr},1841$ subst. ont donné : $6^{cc},5$ sous 721 mm., V_0 $5^{cc},65$.

Une mol. gr. a dégagé : 1° 4669 cc. CH^4; 2° 4635 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420 cc.

P-Nitro-benzaldéhyde :

1° $0^{gr},1505$ subst. ont donné : $7^{cc},5$ sous $720^{mm},5$, V_0 $6^{cc},52$.
2° $0^{gr},1831$ subst. ont donné : 9 cc. sous $728^{mm},5$, V_0 $7^{cc},91$.

Une mol. gr. a dégagé : 1° 6543 cc. CH^4; 2° 6525 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420 cc.

Bis-di-ortho-4-nitro-benzalpentaérythrite-spirane :

1° $0^{gr},2045$ subst. ont donné : $16^{cc},6$ sous 738 mm., V_0 $14^{cc},8$.
2° $0^{gr},2303$ subst. ont donné : $18^{cc},2$ sous 738 mm., V_0 $16^{cc},22$.
3° $0^{gr},1179$ subst. ont donné : $9^{cc},3$ sous 738 mm., V_0 $8^{cc},28$.

Une mol. gr. a dégagé : 1° 29093 cc. CH^4; 2° 28313 cc. CH^4; 3° 28232 CH^4. — Théoriquement : 22420 cc.

O-nitro-benzylidène-glycol :

1° $0^{gr},2139$ subst. ont donné : 28 cc. sous 718 mm., V_0 $24^{cc},26$.
2° $0^{gr},1887$ subst. ont donné : 25 cc. sous 719 mm., V_0 $21^{cc},7$.

Une mol. gr. a donné : 1° 22116 cc. CH^4; 2° 22424 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420.

Di-o-nitro-benzylidène-érythrite :

1° $0^{gr},1141$ subst. ont donné : $9^{cc},5$ sous 732 mm., V_0 8,41.
2° $0^{gr},1077$ subst. ont donné : $9^{cc},1$ sous 730 mm., V_0 8,02.

Une mol. gr. a donné : 1° 28600 cc. CH^4; 2° 28893 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420.

O-Nitro-triphénylméthane :

1° 0gr,1103 subst. ont donné : 9cc,9 sous 732mm,5, V_0 8cc,75.

2° 0gr,1112 subst. ont donné : 10 cc. sous 731 mm., V_0 8cc,82.

Une mol. mgr. a dégagé : 1° 22924 cc. CH^4; 2° 22224 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420 cc.

Dinitro-2.4-benzaldéhyde :

1° 0gr,1511 subst. ont donné : 20cc,5 sous 728 mm., V_0 18cc,01.

2° 0gr,1489 subst. ont donné : 19cc,7 sous 730 mm., V_0 17cc,36.

Une mol. gr. a dégagé : 1° 23361 CH^4; 2° 22850 cc. CH^4. — Théoriquement : 22420.

o-Nitro-diphénylméthane.

La synthèse de cette substance a été faite d'après la méthode de Geigy et Kõnigs (1) à partir du chlorure d'*o*-nitrobenzyle avec le benzène et $AlCl^3$. J'ai trouvé cependant que les modifications suivantes sont très avantageuses. Au lien de chauffer le mélange de ces substances au bain-marie on doit le laisser trois jours à la température ambiante. On verse le produit brut dans de l'eau froide, acidulée. On sépare la solution benzénique et on la lave plusieurs fois avec de l'acide sulfurique conc. jusqu'à ce que la solution reste presque incolore. Par l'évaporation du benzène, il reste un liquide mobile, presque blanc. Le rendement est le même que celui obtenu par la méthode de Geigy et Königs mais le produit est beaucoup plus pur.

Insolation de l'ortho-nitro-diphénylméthane. — On expose cette substance, telle quelle, à la lumière. Après environ une heure elle se colore en jaune vert, puis la couleur vire très vite au jaune brique. Je n'ai pu isoler aucun produit chimique bien déterminé.

J'ai essayé de benzoyler et d'acétyler le produit brut mais je n'ai obtenu que des substances visqueuses.

J'ai obtenu le même résultat en insolant la substance en solution benzénique, éther acétique, chloroformique etc. En évaporant le solvant, on obtient la même substance visqueuse jaune brique à laquelle je n'ai pas pu déterminer la constitution.

Tétra-nitro diphénylméthane. — J'ai fait la synthèse de cette substance en nitrant, au moyen du mélange nitrant, le diphénylméthane (2).

L'insolation du tétra-nitrodiphénylméthane. — J'ai exposé à la lumière cette substance, en solution saturée bénzénique, chloroformique, éther acétique, etc., pendant environ 40 jours d'été. La solution prend une coloration faiblement verte. En évaporant le solvant, on retrouve la substance initiale à l'état pur, dans presque sa totalité et une toute petite quantité d'une substance visqueuse jaune brique. Tenant compte de la durée de l'insolation, on peut affirmer que dans ces conditions la substance est pratiquement insensible à la lumière.

(1) Geigy et Königs, *D. ch. G.*, t. 18, p. 2402. (Voir aussi : *D. ch. G.*, t. 29, p. 1303; *Ann. der Chem.*, t. 283, p. 157, *C. R.*, t. 148, p. 101.

(2) *Ann. der Chem.*, t. 218, p. 339.

Ortho-nitro-triphénylméthane.

Il a été synthéthisé d'après la méthode de A. Kliegl (1) à partir du chlorure d'*o*-nitrobenzylidène; $AlCl^3$ et benzène, à froid.

Ici aussi, il est tout à fait nécessaire de laver la solution benzénique avec le SO^4H^2 conc. jusqu'à ce que celle-ci reste incolore, autrement la recristallisation du produit va très difficilement.

Insolation de l'o-nitro-triphénylméthane. — Les réactions photochimiques qui ont eu lieu, dépendent du solvant que l'on emploie. Si le solvant est neutre (benzène, éther acétique, chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, acétone) la réaction se passe comme il suit : la solution faiblement jaune au commencement (environ 2 gr. en 50 cc.) devient par une insolation d'une demi-heure, rouge. En prolongeant l'insolation, la coloration s'intensifie, mais il ne précipite rien. Après une insolation d'environ deux jours, la substance initiale est totalement transformée. En évaporant le solvant on obtient une substance visqueuse colorée en rouge que j'ai purifiée en la dissolvant dans 100 cc. de soude alcoolique 10 0/0 à chaud. On laisse refroidir et on dilue avec baucoup d'eau. Il ne précipite rien. On verse ensuite cette solution en un mince filet dans une solution de HCl dilué. Il précipite aussitôt une substance floconneuse, rougeâtre qui fond à 55°.

L'analyse élémentaire correspond à un isomère de l'*o*-nitrotriphénylméthane. (Probablement la forme o-quinonique. Voir partie théorique.)

Analyse. — (I) $0^{gr},1087$ de subst. ont donné : $0^{gr},3134$ CO^2 et $0^{gr},0559$ H^2O. (II) $0^{gr},1099$ de subst. ont donné : 5 cc. N^2 humide, $736^{mm},5$ et 17°. — Trouvé : C 0/0, 78,63; H 0/0, 5,71; N 0/0, 5,10. — Calculé pour $C^{19}H^{15}O^2N$: C 0/0, 78,85; H 0/0, 5,23; N 0/0, 4,84.

o-Nitroso-triphénylméthane.

Si l'insolation de l'*o*-nitro-thiphénylméthane est faite sur sa solution pyrydinique (1 gr. de subst. dans 5 cc.) la réaction va tout autrement. Le solution presque incolore devient en très peu de temps verdâtre. La couleur s'intensifie de plus en plus et lorsqu'elle commence à virer ver le jaune on interrompt l'insolation.

On verse la solution dans de l'eau additionnée de SO^4H^2. Il précipite une huile très visqueuse, verte, qui passe rapidement en une masse cristalline verte. On fait bouillir cette masse avec de l'éther acétique, ou elle est pratiquement insoluble par différence avec la substance initiale qui y est très soluble.

Le produit ainsi purifié est blanc. On peut recristalliser ensuite de l'alcool absolu. Il fond à 185°. A l'état liquide comme en solution il est vert.

L'analyse élémentaire correspond à un isomère de l'o-nitrotriphénylméthane.

Analyse. — (I) $0^{gr},1199$ subst. ont donné : $0^{gr},3458$ CO^2 et $0^{gr},0539$ H^2O. (II) $0^{gr},1770$ subst. ont donné : $7^{cc},2$ N^2 humide, $741^{mm},5$ et 22°. (III) $0^{gr},1573$ subst. ont donné : 7 cc. N^2 humide, $742^{mm},4$ et $20^{\circ},5$.

(1) Kliegl, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4937.

Dérivé acétylé de l'o-nitroso-triphénylméthane-carbinol.

L'acétylation se fait très bien en solution pyridinique, avec le chlorure d'acétyle. On dissout 0gr,5 de subst. dans 20 cc. de pyridine en chauffant légèrement. On laisse refroidir et on ajoute 5 gr. de chlorure d'acétyle, goutte à goutte, en agitant vivement. La réaction est violente et on doit refroidir. Après avoir mis tout le chlorure d'acétyle, on met un bouchon et on laisse à la température ambiante pendant 6 heures, en agitant de temps en temps. Si on laisse plus de 6 heures, il se forme beaucoup de matière résineuse qui empêche la cristallisation.

On verse ensuite la solution pyridinique dans SO^4H^2 à 10 0/0. Il précipite une substance blanche qu'on purifie facilement en la dissolvant dans l'éther acétique et la précipitant avec l'éther de pétrole. Elle fond à 125°.

Analyse. — 0gr,2348 subst. ont donné : 7cc,7 N^2 humide à 16° et 716 mm. Trouvé : N 0/0, 3,61. — Calculé pour $C^{26}H^{19}O^3N$: N 0/0, 3,56.

Hexa-nitro-triphénylméthane.

On le prépare en nitrant le triphénylméthane au moyen du mélange nitrant.

Insolation du hexa-nitro-triphénylméthane. — La solution de ce produit dans les solvants neutres, exposée pendant 40 jours au soleil, reste inaltérée, par conséquent aucune réaction photochimique n'a lieu.

Mono-pyridyl-hexanitro-triphénylméthane.

Si on dissout l'hexanitro-triphénylméthane dans la pyridine à froid, il apparaît aussitôt une coloration bleue, très intense. Lorsque la coloration ne s'intensifie plus (quelques heures), on verse une assez grande quantité d'éther anhydre. Il précipite une substance bleue qui fond au-dessus de 300°. Les acides minéraux dilués refont aussitôt l'hexanitro-triphénylméthane.

Analyse. — 0gr,1058 subst. ont donné : 0gr,1867 CO^2 et 0gr,0248 H^2O. — Trouvé C 0/0, 48,12; H 0/0, 5,27. — Calculé pour $C^{24}H^{15}O^{12}N^7$: C 0/0, 48,56 ; H 0/0, 2,58.

Dipyridyle-hexanitro-triphénylméthane.

En chauffant cinq minutes la solution pyridinique, bleue, de l'hexanitro-triphénylméthane, la couleur devient brune.

En ajoutant de l'éther ou du benzène anhydre, il précipite une substance brune, qui fond au-dessus de 300°. Cette substance, chauffée sur la lame de platine, fait explosion. L'analyse élémentaire est difficile à cause de cette propriété. Traitée par des acides minéraux, on obtient de nouveau l'hexanitro-triphénylméthane.

Analyse. — 0gr,1022 subst. ont donné : 0gr,1910 CO^2 et 0gr,0292 H^2O. — Trouvé C 0/0, 50,97; H 0/0, 3,17. — Calculé pour $C^{29}H^{20}O^{12}N^8$: C 0/0, 51,81; H 0/0, 2,97.

(Institut de Chimie de Cluj. Roumanie.)

N° 140. — Hydrogénation du triphénylcarbinol et du phénylfluorènecarbinol sous pression; par MM. V. IPATIEF et B. DOLGOF.

(7.8.1926.)

Théoriquement on peut s'attendre à ce que l'hydrogénation du triphénylcarbinol se fasse en quatre phases : 1° séparation d'eau et formation de triphénylméthane; 2° réduction en diphénylcyclohexylméthane; 3° formation de phényldicyclohexylméthane; 4° formation du produit d'hydrogénation complète, du tricyclohexylméthane :

$$(C^6H^5)^3COH \rightarrow (C^6H^5)^3CH \rightarrow \begin{matrix}(C^6H^{11}) \\ (C^6H^5)^2\end{matrix}\!\!>CH$$

$$\rightarrow \begin{matrix}(C^6H^{11})^2 \\ (C^6H^5)\end{matrix}\!\!>CH \rightarrow \begin{matrix}C^6H^{11} \\ C^6H^{11} \\ C^6H^{11}\end{matrix}\!\!>CH$$

Dans la littérature existe la description de travaux de M. Godchot, qui le premier a obtenu le tricyclohexylméthane en réduisant (1) le triphénylméthane par le procédé de Sabatier et Senderens. Le produit de M. Godchot se présentait comme une huile bouillant à 140° sous une pression de 20 mm. de densité $=0,8406$, d'odeur aromatique. Déjà par un faible chauffage avec SO^4H^2 concentré le produit donnait une coloration cannelle sombre, ce qui indique qu'il n'était sans doute pas hydrogéné jusqu'au bout. M. Godchot ne dit pas si ce produit réagit avec le mélange nitrant. Le tricyclohexylméthane $(C^6H^{11})^3CH$ doit être un corps parfaitement inerte, ce que démontrent aussi nos résultats. On doit supposer que M. Godchot n'a pas eu le tricyclohexylméthane.

Les expériences préliminaires ont montré qu'à 230° de l'eau se sépare du triphénylcarbinol et que celui-ci se transforme en tricyclohexylméthane; la température optimum d'hydrogénation paraît être 275°; au-dessus le phénomène n'est pas complet; à 300° il se produit une décomposition de la substance. On n'a jamais observé de rendements quantitatifs en tricyclohexylméthane, c'est-à-dire qu'en même temps que la réaction principale :

$$(C^6H^5)^3COH + 10H^2 = (C^6H^{11})^3CH + H^2O$$

il se fait des réactions secondaires dans les deux directions :

$$(C^6H^5)^3COH + 11H^2 = (C^6H^{11})^2CH^2 + C^6H^{12} + H^2O \quad (I)$$
$$(C^6H^5)^3COH + 11H^2 = C^6H^{11}\text{-}C^6H^{11} + C^6H^{11}\text{-}CH^3 + H^2O \quad (II)$$

La formation de dicyclohexylméthane (I) va beaucoup plus loin que celle du dicyclohexyle (II), c'est-à-dire que la réaction secondaire (I) est la plus importante des deux. La proportion décom-

(1) *C. R.*, 1908, t. 147, p. 1057 et *Bull.* (4), t. 7, p. 958.

posée, les rendements en dicyclohexylméthane et la formation de cyclohexane s'élèvent avec l'accroissement de la température et à 300° la réaction principale devient nulle. Les produits formés à 300° sont des huiles fluides, avec prédominance du dicyclohexylméthane. Une décomposition plus profonde des molécules a lieu partiellement, c'est-à-dire qu'on trouve toujours CH^4 (3 à 9 0/0) dans les gaz de la réaction.

L'étude complète qui a été faite des produits d'hydrogénation du triphénylcarbinol permet de considérer la substance obtenue comme étant le tricyclohexylméthane, quoique par ses propriétés physiques et chimiques elle soit tout à fait différente du produit obtenu par M. Godchot.

Comme aux températures d'environ 300° le triphénylméthane peut dans certains cas se transformer (par pyrogénation) en phénylfluorène :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 - CH \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^4 \diagdown \quad \diagup H \\ | \quad\quad C \\ C^6H^4 \diagup \quad \diagdown C^6H^5 \end{matrix} + H^2$$

Triphénylméthane. Phénylfluorène.

il pouvait y avoir doute que le produit obtenu fût du phénylfluorène complètement hydrogéné (perhydrophéuylfluorène). Pour résoudre cette ambiguïté on a fait la synthèse du phénylfluorènecarbinol et on l'a hydrogéné, ce qui a donné comme résultat un produit semblable au tricyclohexylméthane, mais tout à fait différent, le perhydrophénylfluorène. Ceci permet de penser que du triphénylcarbinol nous avons réellement obtenu le tricyclohexylméthane.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *Hydrogénation du triphénylcarbinol.*

Le carbinol de départ a été préparé synthétiquement par la réaction de Grignard pour les alcools tertiaires, au moyen de $MgBrC^6H^5$ et $C^6H^5COOC^2H^5$ ($t = 157\text{-}158°$). L'hydrogénation était effectuée dans l'appareil pour hautes pressions d'une capacité de 375 cm³ : 25 gr. de triphénylcarbinol avec 50 gr. de C^6H^{12} (dissolvant) furent introduits dans l'appareil, où l'on ajouta, en qualité de catalyseur, 10 0/0 de Ni^2O^5, et on y comprima H^2 jusqu'à 80-100 atm. La réaction était conduite à 275° ; comme la quantité d'hydrogène ne suffisait pas pour une hydrogénation complète, on en injectait de nouveau (après refroidissement de l'appareil et émission du gaz formé). Les produits furent versés dans un vase gradué, pour se rendre compte approximativement du volume de l'eau produite ; le liquide fut filtré pour le séparer du catalyseur et C^6H^{12} fut chassé par distillation. L'huile restante, parfaitement limpide et incolore, ne donna aucune réaction avec le mélange nitrant. L'huile fut d'abord divisée par distillation en deux fractions : 220-300° et 330-335°. La première fraction est une huile mobile ; la seconde est sirupeuse,

se solidifiant par le repos en une masse cristalline blanche, compacte.

De la 1re fraction furent séparées et étudiées les fractions : 242-246°, 250-253°, 255-258°.

La fraction 242-246°, à en juger par les données obtenues :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 86,53; H 0/0, 13,31. — Calculé : C 0/0, 86,64; H 0/0, 13,36; $n_D^{22} = 1,4767$; $d_0^{25} = 0,8619$.

est identique au *dicyclohexyle* d'Ipatief, Wallach et Eijkman (1).

Les fractions 250-253° et 255-258° sont très voisines par leurs propriétés et représentent le *dicyclohexylméthane* (2).

Analyse. — Trouvé : I. C 0/0, 86,56; H 0/0, 13,20; II. C 0/0, 86,23; H 0/0, 13,55. — Calculé : C 0/0, 86,36; H 0/0, 13,44; $d_0^{20} = 0,8755$; $n_D^{23} = 1,4749$; $M_D = 58,05$.

Les fractions inférieures et supérieures n'ont pas été étudiées de plus près. Il est probable que la fraction 225-240° représente aussi du dicyclohexyle; dans les fractions supérieures il ne peut y avoir de perhydrofluorène.

Toutes ces huiles sont insolubles dans l'eau, très difficilement solubles dans l'alcool froid (0,2-0,25 cm³ dans 6-10 cm³ d'alcool) et dans l'acide acétique glacial : elles sont facilement solubles dans l'éther, le benzène et C^6H^{12}. Par chauffage avec SO^4H^2 elles ne donnent pas de coloration (traces de jaunissement par chauffage prolongé). Avec le mélange nitrant, l'eau de brome, MnO^4K — pas de réaction.

Le corps cristallisé, pour le séparer de l'huile entraînée dans la distillation, fut recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. Prismes d'un blanc de neige, qui, en masse, ressemblent à de l'ouate : T de fusion = 47°,5 ; T d'Éb. = 320-326°. Les cristaux sont insolubles dans l'eau, très peu sol. dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool froid. Ils se dissolvent très bien dans l'éther, C^6H^6 et C^6H^{12}. Le mélange nitrant, MnO^4K et le brome n'ont absolument aucune réaction. Par chauffage avec le mélange nitrant, le mélange de CrO^3 et CH^3, COOH, NO^3H fumant, SO^4H^2 fumant (20 0/0), le produit n'est pas du tout altéré.

Pour cette substance remarquablement stable et inerte, on a trouvé les constantes suivantes :

Analyse. — I. C 0/0, 86,75 ; H 0/0, 12,98; II. C 0/0, 86,87; H 0/0, 12,92. — Calculé : C 0/0, 87,02; H 0/0, 12,98; $d_0^{50} = 0,9282$; $n_D^{50} = 1,4985$; $M_D = 82,97$; $M = 264,8$. — Calculé : $M_D = 83,25$; $M = 262$.

En raison de l'inertie totale du corps étudié, on n'a pas réussi à étudier sa structure d'après ses produits de décomposition, mais les constantes obtenues le déterminent comme étant le *tricyclohexylméthane*.

(1) Ipatief, *Z.*, 1907, t. 11, p. 2036. — Wallach, *Z.*, 1907, t. 1, p. 763. — Eijkman, *Chem. Weekblad*, 1903, t. 1, p. 7.

(2) Eijkman, *Chem. Weekblad*, 1903, t. 1, p. 7.

II. — *Hydrogénation du phénylfluorènecarbinol.*

Le phénylfluorènecarbinol fut préparé par le procédé d'Ulmann et Wurstemberger (1) et soumis à l'hydrogénation dans des conditions analogues en présence de C^6H^{12} comme dissolvant. Dans la première phase, avec la séparation d'eau, on obtient du phénylfluorène. A 275° l'hydrogénation n'alla pas jusqu'au bout; on obtint une huile qui passa entre les limites 326-344°; elle se nitre fortement. L'huile ne fut pas étudiée de plus près, mais elle fut soumise à une hydrogénation ultérieure à 300°. A cette température, le processus se termina par une décomposition partielle en perhydrofluorène et C^6H^{12}.

La fraction 326-336° se solidifia tout entière en une masse cristalline blanche, très sensible par son aspect extérieur au produit d'hydrogénation du triphénylcarbinol. Les cristaux sont facilement solubles dans l'éther, C^6H^6 et C^6H^{12}. Après trois recristallisations dans l'alcool on a obtenu de fines aiguilles flexibles, dont le point de fusion est 53°.

Avec le mélange nitrant, $KMnO^4$, l'eau de brome, pas de réaction. Par chauffage avec SO^4H^2 conc., faible jaunissement.

Analyse. — I. C 0/0, 86,88; H 0/0, 12,31; II. C 0/0, 87,52; H 0/0, 12,41. — Calculé : C 0/0, 87,60; H 0/0, 12.40; $d_0^{50} = 0{,}9413$; $M^{50} = 80{,}13$ (calc. 80,8); $n_D^{50} = 1{,}4919$; M (C^6H^6) = 261,1 (calc. 260).

Le produit représente le *perhydrophénylfluorène*.

Résumant les observations et établissant un parallèle entre les produits d'hydrogénation des deux carbinols, nous trouvons :

Hydrogénation de $(C^6H^5)^3COH$	Hydrogénation de $(C^6H^4)^2{=}COH{-}C^6H^5$
1° Se fait à 275°; à 300°, commence la décomposition.	1° Ne s'hydrogène pas jusqu'au bout à 275°; réduction complète à 300°.
2° Rendement, 40-45 0/0.	2° Rendement, 80-90 0/0.
3° Produits de décomposition, 30-45 0/0.	3° Produits de décomposition, jusqu'à 10 0/0.
Constantes trouvées	Constantes trouvées
t (f.) = 47,°5	t (f.) = 53°
t (Eb.) = 320-326°	t (Eb.) = 326-336°
$d_0^{50} = 0{,}9282$	$d_0^{50} = 0{,}9413$
$n_D^{50} = 1{,}4985$	$n_D^{50} = 1{,}4919$
$M_D = 82{,}97$	$M_D = 80{,}13$
M = 264,8	M = 261,1

De la comparaison de ces données on peut dire avec certitude que les produits d'hydrogénation totale de $(C^6H^5)^3COH$ et de

(1) *D. ch. G.*, t, 37, p. 73.

$(C^6H^5)^2{=}COH.C^6H^5$ sont rapprochés par leurs propriétés, mais différents. Les deux produits — tricyclohexylméthane et perhydrophénylfluorène — autant qu'il est à notre connaissance, sont des corps nouveaux, c'est pourquoi nous avons indiqué leurs propriétés avec quelques détails.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences de Leningrad.)

N° 141. — Nouveaux composés cycliques (3e note); par René ESCOURROU.

(21.6.1926.)

A partir des méthylhepténols tertiaires précédemment décrits (1), on peut obtenir des hydrocarbures cycliques.

Nous avions d'abord utilisé, dans ce but, l'acide métaphosphorique déjà employé par Harries et Weil pour former le cyclogéraniolène, mais nous n'obtenions dans tous les cas que les diènes correspondants.

L'acide oxalique anhydre, au contraire, nous a permis de préparer les carbures cyclés. Il y a donc là un nouvel agent de cyclisation, auquel on n'avait attribué, jusqu'à présent, qu'une aptitude à la déshydratation simple.

Mécanisme de cyclisation.

Il y a trois modes de fermeture possibles :

1° La déshydratation peut se faire entre les atomes de carbone 1 et 6 d'après le schéma suivant, dans le cas du dérivé éthylé :

I. CH^3–C(=CH–CH^2–CH^2–)… :

CH^3 | C, HC// \\$CH^3$, H^2C | C(OH)–CH^2–CH^3, \\ / CH^2 \\ CH^3 → CH^3 | C, HC// \\$CH^2$, H^2C | | C<CH^2–CH^3 / CH^3, \\ / CH^2

Ce serait un mode de fermeture tout à fait comparable à celui admis par M. Grignard (2) pour le diméthylnonatriène :

CH^3 | C, HC// \\$CH^3$, H^2C | C(OH)<CH^2–CH=CH^2 / CH^3, \\ / CH^2 → CH^3 | C, HC// \\$CH^2$, H^2C | | C<CH^2–CH=CH^2 / CH^3, \\ / CH^2

(1) Ce *Bull.*, p. 1121.
(2) *Thèse Doctorat*, Lyon (1901).

semblable aussi à la formation de dihydrométaxylène par déshydratation de la méthylhepténone naturelle, d'après Verley (1).

```
        CH3                        CH3
         |                          |
         C                          C
  HC//  \CH3               HC/  \CH
   |                        |    ||       ->
  H2C      CO-CH3          H2C   C-CH3
     \   /                    \  /
      CH2                      CH2
```

Disons tout de suite que cette hypothèse ne semble pas pouvoir convenir ici. Outre qu'elle n'explique pas l'absence de cyclisation de l'alcool phénylé, elle ne pourrait justifier la brusque variation des propriétés physiques entre le cyclogéraniolène et son homologue supérieur, pas plus que l'obtention de cyclogéraniolène, par Harries et Weil.

2° Mais, la fermeture cyclique peut se faire suivant un autre processus : la déshydratation se ferait d'abord entre l'atome de carbone 6 et l'un des atomes voisins, puis, la molécule d'eau mise en liberté migrerait sur la double liaison 2, pour partir de nouveau entre 2 et 7, suivant un mécanisme analogue à celui mis en lumière par MM. Barbier et Bouveault (2) dans l'isomérisation cyclique de la pseudo-ionone.

Avec le diméthyl-2.6, octène-2, ol-6, nous aurions alors :

```
     CH3 CH3                CH3 CH3               CH3 CH3
       \ /                    \ /                   \ /
        C                     COH                    C
II. HC//   CH2-CH3    ->  H2C/   CH-CH3    ->  H2C/  \C-CH3
    |      |              |      ||            |      ||
    H2C    C(OH)          H2C    C-CH3         H2C    C-CH3
      \   /  \              \   /                \   /
       CH2   CH3             CH2                  CH2
```

3° Enfin, on peut envisager une troisième hypothèse :

```
     CH3 CH3                CH3 CH3               CH3 CH3
       \ /                    \ /                   \ /
        C                     COH                    C
III. HC//  CH-CH3     ->  H2C/   CH2-CH3   ->  H2C/  \CH-CH3
     |     ||             |      |             |      |
     H2C   C-CH3          H2C    C-CH3         H2C    C=CH2
       \  /                 \   /  \             \   /
        CH2                  CH2   OH             CH2
```

L'oxydation par l'ozone de ces hydrocarbures nous a permis de trancher la question.

Ainsi, le dérivé cyclé obtenu à partir de l'alcool benzylé donne, dans ces conditions, très abondamment du formol, ce qui ne peut laisser aucun doute sur la présence d'un groupement $CH^2=$. Il en

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 17, p. 175.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 15, p. 1006.

est de même pour le cyclogéraniolène et le méthylcyclogéraniolène.

Nous adopterons donc la troisième hypothèse, qui, *a priori*, ne semblait pas devoir convenir et qui seule pourtant rend bien compte des phénomènes observés.

Cependant, on sait la difficulté d'obtenir ces composés à l'état de pureté. car, sous l'action des agents les plus divers, ils peuvent se transformer par migration de la double liaison en carbures isomères. Et cela expliquerait les conclusions de Tiemann (1) qui attribue au cyclogéraniolène la forme d'un α-dérivé : sous l'influence du permanganate comme oxydant, il a dû déplacer la double liaison pour la faire rentrer à l'intérieur du cycle, et il a trouvé de l'acide β.β-diméthyladipique dans les produits de coupure.

Nous appellerons, au contraire, γ-cyclogéraniolènes, ceux qui possèdent une double liaison nucléaire (2) (semicyclique) et qui n'avaient pas encore été découverts.

La présence de l'oxhydrile tertiaire n'est pas indispensable pour la fermeture cyclique. Nous avons constaté une cyclisation complète du diméthyloctadiène par chauffage 5 heures à 150° avec de l'acide oxalique anhydre auquel ou avait ajouté la quantité d'eau correspondant à la déshydratation de l'alcool.

L'acide pyrophosphorique, lui aussi, donne l'hydrocarbure cyclique et il en est de même de l'acide sulfurique à 70 0/0 ou de l'acide orthophosphorique de densité $= 1,7$.

L'acide oxalique en solution à 20 0/0, dont les propriétés déshydratantes ont déjà été signalées, donne l'hydrocarbure diéthylénique, mais celui-ci, même rectifié plusieurs fois sur le sodium, présente constamment les constantes suivantes : $n_D^{13} = 1,45305$, $d_{12} = 0,8160$, qui prouvent qu'il y a eu formation simultanée d'hydrocarbure cyclique, que la distillation fractionnée se montre impuissante à séparer. Il résulte de là que ce procédé ne saurait être employé pour préparer nos diènes à l'état pur.

Dans l'espoir d'obtenir des alcools cyclés de la forme :

```
   CH³  CH³
     \  /
      C
    /   \
H²C       CH-R
 |         |
H²C       C(OH)-CH³
    \   /
     CH²
```

Nous avons utilisé l'acide sulfurique à 70 0/0 correspondant, à peu près, à la concentration minimum nécessaire pour dissoudre l'alcool.

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2727; 1898, t. **31**, p. 881; 1900, t. **33**, p. 371.

(2) Nous adoptons ici la nomenclature proposée par M. Grignard (Congrès de l'A.F.A.S., 1910), qui a l'avantage de s'appliquer avec la même précision à tous les groupements fonctionnels. Tout groupement fonctionnel (ou double liaison) qui fait partie du cycle est *intranucléaire;* s'il est directement attaché au cycle, il est *nucléaire ;* enfin, s'il est fixé à un carbone ne faisant pas partie du cycle, il est *extranucléaire.*

Dans 120 grammes de cet acide refroidi à — 15°, on a fait tomber, goutte à goutte, et en agitant constamment, 20 grammes de l'alcool éthylé.

Il s'est développé une coloration rouge qui s'est foncée peu à peu. On a laissé revenir, lentement, le mélange à la température ordinaire ; il s'est alors séparé à la surface une huile peu colorée que l'on a décantée et neutralisée avec du bicarbonate de soude. De plus, la solution acide versée sur de la glace a été épuisée plusieurs fois à l'éther, la solution éthérée neutralisée, puis l'éther distillé. Le tout a été rectifié et on a ainsi isolé un liquide bouillant à 163-166° sous 746 mm. Purifié par une nouvelle distillation il passe à 164-165°. Ses constantes sont les suivantes : $n_D^{13} = 1{,}46563$, $d_{12} = 0{,}8380$.

Il est aisé de l'identifier avec le triméthylméthènecyclohexane que nous avons obtenu par d'autres voies.

Il reste dans le ballon un résidu faible à peine coloré en jaune, qui distille vers 300° et que nous n'avons pas étudié.

Dans ces conditions, il ne nous a donc pas été possible de préparer l'alcool cyclé correspondant.

Voici, pour le diméthylocténol, les résultats de ces essais rassemblés dans le tableau suivant :

Réactifs	Densités	Indices	$Eb_{740-750}$	Résultats
Diméthylocténol + PO^3H	$d_{12} = 0{,}7918$	$n_D^{15} = 1{,}45245$	165-166°	Diène
Diméthylocténol + solution $C^2O^4H^2$ à 20 0/0	$d_{12} = 0{,}8160$	$n_D^{13} = 1{,}45305$	164-166°	Diène mél. de cyclique
Diméthylocténol + $C^2O^4H^2$ anhydre	$d_{11} = 0{,}8320$	$n_D^{11} = 1{,}46414$	164-165°	
Diméthyloctadiène + $C^2O^4H^2$ + H^2O hydratation	$d_{11} = 0{,}8312$	$n_D^{11} = 1{,}46414$	164-165°	
Diméthyloctadiène + $C^2O^4H^2$ anhydre	$d_{11} = 0{,}8324$	$n_D^{11} = 1{,}46404$	164-165°	Hydrocarbure
Diméthylocténol + PO^4H^3	$d_{12} = 0{,}8325$	$n_D^{12} = 1{,}46506$	164-166°	Cyclique
Diméthylocténol + $P^2O^7H^4$	$d_{11,5} = 0{,}8310$	$n_D^{11,5} = 1{,}46405$	165-167°	
Diméthylocténol + SO^4H^2 à 70 0/0	$d_{12} = 0{,}8380$	$n_D^{13} = 1{,}46563$	165-166°	

Ces composés ont une densité supérieure aux carbures diéthyléniques correspondants.

Ils n'absorbent que très faiblement le brome en solution chloroformique. En utilisant cette propriété pour leur purification, nous avons montré qu'ils étaient exempts des diènes.

Il convient de remarquer que la méthylhepténone pouvant être obtenue par synthèse, leur formation constitue une synthèse totale de ces composés.

Il ne nous a pas été possible de préparer de dérivé nitrosé cristallisé par la méthode Wallach (1), comme pour le cyclogéraniolène, mais la double liaison nucléaire et l'introduction de substituants suffisent à expliquer cet échec.

Anomalies de réfraction.

Nous devons signaler, en outre, qu'ils ont une réfraction moléculaire supérieure à la normale, et l'écart est d'autant plus grand que le radical soudé au cycle est plus long.

Mais, pour le moment, il n'y a pas lieu de s'arrêter à cette anomalie qui, au contraire, pourrait militer en faveur de leur constitution. Eisenlohr (2) a montré, en effet, qu'une double liaison semicyclique (nucléaire) exalte la réfraction.

Si la liaison éthylénique était à l'intérieur du cycle (intranucléaire) c'est une dépression de la réfraction moléculaire que nous aurions dû constater.

CYCLOGÉRANIOLÈNES.

γ-Cyclogéraniolène (3)
Ou : Diméthyl-3.3 méthène-1 cyclohexane.

```
 CH3  CH3
   \  /
    C
   / \
H2C   CH2
 |     |
H2C   C=CH2
   \ /
   CH2
```

L'acide oxalique anhydre agissant vers 140-150° sur le diméthyl hepténol conduit à cet hydrocarbure.

Rectifié sur le sodium, il bout à 138-141° sous 739 mm.

Il a une odeur agréable de cymène.

Analyse. — Subst., 0gr,1539; CO^2, 0,4901; H^2O, 0,1783. — Trouvé : C 0/0, 86,80; H 0/0, 12,87. — Calculé pour C^9H^{16} : C 0/0, 87,01; H 0/0, 12,99.

(1) *Lieb. Ann.*, 1902, t. **324**, p. 102.

(2) *Spektrochemie org. Verbindungen*, 1912, p. 145 et O. WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1908, t. **368**, p. 36.

(3) La forme γ n'est pas, en réalité, exclusive. Elle se trouve généralement en mélange avec l'isomère α.

$d_{10} = 0,8013$; $d_{16°,5} = 0,7970$ $n_D^{10} = 1,44837$ (1)

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 41,47 / Calculé : 41,022 } $\Delta\ Rm = 0,45$

Il est identique au composé que Harries et Weil (2) disent avoir préparé au moyen de l'acide métaphosphorique (Phosphorsäure geschmolzener); or, ce réactif en excès nous a toujours conduit à l'hydrocarbure diéthylénique. Il est possible que ces auteurs aient employé un acide mal fondu, contenant une certaine proportion de pyro, lequel possède, nous l'avons montré, une action cyclisante marquée.

Méthylγ-cyclogéraniolène
Ou : Triméthyl-2.3.3 méthène-1 cyclohexane.

```
      CH³  CH³
        \  /
         C
       /   \
  H²C        CH-CH²
   |          |
  H²C        C=CH²
       \   /
        CH²
```

Lorsqu'on chauffe le diméthyl octénol avec son poids d'acide oxalique anhydre, une réaction violente se déclare vers 140-145° ; le liquide se colore légèrement en brun et à l'extrémité du tube servant de réfrigérant on perçoit une odeur menthée agréable.

Après un chauffage d'une heure et demie on entraîne par un courant d'anhydride carbonique. L'huile lavée à l'eau, décantée et rectifiée sur le sodium, passe entièrement à 164°, sous 738 mm.

Le rendement dépasse 70 0/0.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur menthée agréable ; soluble dans l'éther, mais peu dans l'alcool méthylique ou éthylique.

Analyse. — Matière : 0gr,1849 ; CO^2, 0,5874 ; H^2O, 0,2162. — Trouvé C 0/0, 86,64 ; H 0/0, 12,99. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0, 86,95 ; H 0/0, 13,04.

Ses constantes sont les suivantes :

$d_{11} = 0,8320$ $n_D^{15} = 1,46274$; $n_D^{11} = 1,46414$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 45,80 / Calculé : 45,635 } $\Delta\ Rm = 0,17$

(1) Tous les indices de réfraction indiqués dans ce mémoire ont été pris avec le réfractomètre de Pulfrich, et la réfraction moléculaire calculée selon la formule de Lorentz et Lorenz : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{D}$ et avec les incréments d'Eisenlohr (*Ph. Ch.*, 1911, t. **75**, p. 605 : et Eisenlohr, *Molekularrefraktion und dispersion*, 1912, *Verlag von F. Enke*, Stuttgart.

(2) *D. ch. G.*, 1904, t. **17**, p. 845.

Ethyl γ-cyclogéraniolène
Ou : Diméthyl-3.3 éthyl-2-méthène-1 cyclohexane.

CH^3 CH^3
C
H^2C — $CH-CH^2-CH^3$
H^2C — $C=CH^2$
CH^2

L'action de l'acide oxalique anhydre sur le diméthyl uonénol a été réalisée absolument dans les mêmes conditions que pour ses homologues inférieurs et présente les mêmes particularités.

Après traitement habituel et rectification sur le sodium, l'hydrocarbure cyclique bout à 182-184° sous 745 mm.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1902$; CO^2, 0,6033; H^2O, 2240. — Trouvé : C 0/0, 86,50; H 0/0, 13,08. — Calculé pour $C^{11}H^{20}$: C 0/0, 86,84; H 0/0, 13,15.

$$d_{10} = 0,8160 \qquad n_D^{10} = 1,46235$$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 51,24 ; Calculé : 50,238 } Δ R*m* = 1,01

Diméthyl γ-cyclogéraniolène
Ou : Tétraméthyl-2.2.3.3 méthène-1 cyclohexane.

CH^3 CH^3
C
H^2C — $C<CH^3, CH^3$
H^2C — $C=CH^2$
CH^2

Si l'on chauffe le triméthyl-2.6.7-octène-2-ol-6 d'abord modérément cinq heures à 130°, puis une heure vers 160°, avec l'acide oxalique, on obtient un hydrocarbure qui, redistillé sur le sodium, bout à 181-183° sous 756 mm.

A 173-174° on sépare un peu de méthylhepténone dont il est difficile d'empêcher la formation.

Ce composé cyclique est un liquide incolore et mobile, qui possède l'odeur forte des hydrocarbures de cette série.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2110$; CO^2, 0,6701 ; H^2O, 0,2481. — Trouvé : C 0/0, 86,60; H 0/0, 13,07. — Calculé pour $C^{11}H^{20}$: C 0/0, 86,84; H 0/0, 13,15.

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{11} = 0,8246 \qquad n_D^{12} = 1,46275$$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 50,75 ; Calculé : 50,238 } Δ R*m* = 0,51

Propyl γ-Cyclogéraniolène
Ou : Diméthyl-3.3 propyl-2 méthène-1 cyclohexane.

```
       CH³  CH³
         \  /
          C
     H²C /  \ CH-CH²-CH²-CH³
        |    |
     H²C \  / C=CH²
          CH²
```

Obtenu à partir du diméthyl-2.6 décène-2 ol-6 par action de l'acide oxalique vers 150°.

La réaction est terminée au bout de trois heures et demie.

A la distillation, la portion principale passe à 83-85° sous 12 mm.

En rectifiant sur le sodium on sépare finalement un liquide mobile, d'odeur assez agréable d'herbe verte, qui bout à 200-202° sous 741 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,2329; CO^2, 0,7384; H^2O, 0,2781. — Trouvé, C 0/0, 86,50; H 0/0, 13,26 — Calculé pour $C^{12}H^{22}$: C 0/0, 86,74; H 0/0, 13,25.

$$d_{10} = 0,8126 \qquad n_D^{10°,5} = 1,46176$$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 56,14 ; Calculé : 54,841 } $\Delta Rm = 1,30$

La rectification sur le sodium est nécessaire pour enlever complètement la méthylhepténone et il est facile de suivre au réfractomètre la marche de la purification.

Dans l'espoir de diminuer l'importance de ces réactions secondaires, nous avons tenté la cyclisation à plus basse température. L'alcool ne fut chauffé qu'à 125-135°, mais pendant cinq heures. Dans ces conditions, on obtient le même produit que précédemment, mais la proportion des impuretés ne fut pas diminuée.

L'action de l'acide orthophosphorique de densité 1.7 sur l'alcool conduit au même résultat sans améliorer le rendement.

Isobutyl γ-cyclogéraniolène
Ou : Diméthyl-3.3 isopropyl-2 méthène-1 cyclohexane.

```
       CH³  CH³
         \  /
          C                      CH³
     H²C /  \ CH-CH²-CH <
        |    |                   CH³
     H²C \  / C=CH²
          CH²
```

Nous l'avons préparé par cyclisation de l'isoamylméthylhepténol au moyen de l'acide oxalique; malgré la grosseur de la molécule la réaction est aussi vive.

On aboutit finalement à une huile qui, rectifiée deux fois sur le sodium, bout à 212-213° sous 742 mm.

C'est un liquide incolore, mobile, mais d'odeur assez faible.

Analyse. — Matière : $0^{gr},1483$; CO^2, 0,4727; H^2O, 0,1772. — Trouvé : C 0/0, 86,93; H 0/0, 13,27. — Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C 0/0 86,66; H 0/0, 13,34.

$$d_{11} = 0,8112 \qquad n_D^{11} = 1,46086$$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 60,71 ; Calculé : 59,444 } Δ Rm = 1,27

On pouvait se demander si cette exaltation n'était pas fonction d'une impureté; si elle n'était pas due, par exemple, à la présence du diène, lequel possédant la même formule brute ne pourrait être décelé par l'analyse (1).

Nous basant sur une propriété que nous avons déjà signalée, nous avons traité cet hydrocarbure par un excès d'une solution chloroformique de brome; dans ces conditions, le composé cyclé demeure presque inaltéré, tandis que l'halogène se fixe surtout sur le dérivé diéthylénique. La coloration, rose au début, ne tarde pas à devenir violacée, puis vire au bleu. Le chloroforme est évaporé dans le vide et l'huile est rectifiée : la presque totalité distille entre 210 et 211° et il reste un résidu brun, qui se décompose avec perte d'acide bromhydrique.

Pour éliminer les traces d'hydracide qu'elle contient, la fraction 210-212° a été soumise à un traitement à la pyridine, puis rectifiée sur le sodium.

L'hydrocarbure ainsi séparé distillait entre 211 et 212°.

La détermination de ses constantes a donné :

$$d_{11} = 0,8123 \qquad n_D^{10°,5} = 1,46086$$

Il est donc absolument identique au produit primitif, et ces constantes sont bien celles du produit pur.

Phényl γ-cyclogéraniolène
Ou : Diméthyl-3.3 phényl-2 méthène-1 cyclohexane.

```
        CH³  CH³
          \  /
           C                CH   CH
         /   \             //      \\
    H²C        CH ——— C              CH
      |        |             \\      /
    H²C        C=CH²          CH ═ CH
         \   /
          CH²
```

Le méthyl-2 benzyl-6 heptène-2 ol-6, chauffé avec l'acide oxalique à 140°, se colore fortement en brun.

Pour purifier complètement l'hydrocarbure résultant de la réaction, on le distille sur le sodium; cette distillation provoque une polymérisation partielle du produit.

Il bout à 105-107°, sous 5 mm.

Il est légèrement visqueux, à peine coloré en jaune et d'odeur douce, faiblement aromatique.

(1) Les diènes n'ont pas d'exaltation, mais une réfraction moléculaire plus élevée.

Composés cycliques.

Cyclisation du	Constantes physiques			Réfraction moléculaire		
	Points d'ébullition	Densités	Indices	Calculé	Trouvé	Exaltation
Diméthyl-2.6 hepténol-2.6..........	$Eb_{739} = 138\text{–}140°$	$d_{10} = 0,8013$	$n_D^{10} = 1,44837$	41,022	41,47	0,45
Diméthyl-2.6 octénol-2.6...........	$Eb_{738} = 164°$	$d_{11} = 0,8320$	$n_D^{11} = 1,46414$	45,635	45,80	0,17
Triméthyl-2.6.7 octénol-2.6	$Eb_{756} = 181\text{-}183°$	$d_{10} = 0,8246$	$n_D^{12} = 1,46275$	50,238	50,75	0,51
Diméthyl-2.6 nonénol-2.6	$Eb_{735} = 182\text{–}184°$	$d_{10} = 0,8160$	$n_D^{10} = 1,46235$	50,238	51,24	1,01
Diméthyl-2.6 decénol-2.6	$Eb_{12} = 83\text{–}85°$ $Eb_{741} = 200\text{–}202°$	$d_{10} = 0,8126$	$n_D^{10°,5} = 1,46176$	54,841	56,14	1,30
Triméthyl-2.6.9 décénol-2.6........	$Eb_{732} = 212\text{–}213°$	$d_{11} = 0,8112$	$n_D^{11} = 1,46086$	59,444	60,71	1,27
Méthyl-2 benzyl-6 hepténol-2.6....	$Eb_5 = 105\text{–}107°$	$d_{11} = 0,9403$	$n_D^{14} = 1,53147$	65,363	65,82	0,46

Vers 130° (sous 5 mm.), on sépare une petite quantité d'un corps cristallisé fondant à 115° : c'est du stilbène dont l'identification a été faite au chapitre des alcools.

Analyse. — Matière : 0gr,2280; CO^2, 0,7536; H^2O, 0.2032. — Trouvé : C 0/0, 90,10; H 0/0, 9,90. — Calculé pour $C^{14}H^{20}$, C 90,00; H 0/0, 10,00.

$$d_{11} = 0,9403 \qquad n_D^{11} = 1,53117$$

Réfraction moléculaire.... { Trouvé : 65,82 / Calculé : 65,363 } Δ R*m* = 0,46

L'ozonisation permet de lui attribuer la même constitution qu'aux hydrocarbures précédents.

Essais de cyclisation du phénylméthylhepténol.

A partir de cet alcool, nous avons tenté de préparer un composé cyclique. Nos essais de cyclisation out porté soit sur l'alcool, soit sur le diène : en aucun cas nous n'avons obtenu de dérivé cyclé. Mais cet échec constitue un argument en faveur de la formule de nos cyclogéraniolènes.

Voici le détail de quelques expériences :

1° 10 grammes d'alcool ont été chauffés avec 6 grammes d'acide oxalique anhydre à 140° pendant trois heures. On constate une légère ébullition, mais l'huile ne se colore pas.

A la rectification on sépare à 138-142° sous 22 mm. un liquide encore souillé par un peu d'alcool ; pour l'avoir pur on le redistille sur le sodium.

Mobile et d'odeur faible, il bout à 139-140° sous 22 mm.

Ses constantes sont :

$$d_{10} = 0,9280 \qquad n_D^{13} = 1,53952 \qquad n_D^{10} = 1,54166$$

	Trouvé	Calculé pour le dérivé cyclé	Calculé pour le diène
R*m*.............	63,05	60,760	62,467

Comme on le voit, la réfraction moléculaire correspond au diène avec une exaltation de 0,58 pour les doubles liaisons conjuguées, et la comparaison de ses constantes avec celles du diène ne fait que confirmer l'absence de cyclisation.

2° Le méthylphénylheptadiène obtenu par déshydratation de l'alcool dans un mauvais vide, chauffé dix heures à 160° avec son poids d'acide oxalique anhydre, donne une huile peu colorée, qui, distillée dans le vide sur le sodium, passe intégralement à 126-127° sous 12 mm. Mais, dans ce cas aussi, l'examen de ses constantes montre que le diène est demeuré inaltéré, ce qui nous conduit aux mêmes conclusions que précédemment :

Le phényl-6 méthyl-2 heptène-2 ol-6 ne fournit pas d'hydrocarbure cyclique.

(Laboratoire de Chimie générale.
Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 142. — Oxydation spontanée, en liqueur alcaline, des acides 1 et 7-méthyluriques et 1.3-diméthylurique; par **M. Léon PIAUX.**

(9.7.1926.)

Dans un précédent mémoire (1), j'ai relaté les expériences faites sur l'acide urique, agité avec l'oxygène, en liqueur alcaline, en présence ou non de catalyseurs.

J'ai entrepris d'étendre cette étude aux acides méthyluriques, sur lesquels aucune recherche systématique n'a été faite jusqu'à présent dans cette voie. Le présent mémoire comprend l'étude de deux acides monométhyluriques et d'un acide diméthylurique, dout voici les formules, suivant la notation de M. Emile Fischer :

```
CH3-N——CO              NH——CO                 CH3-N——CO
     |    |             |    |                     |    |
     CO   C-NH\         CO   C-N-CH3               CO   C-NH\
     |    ||   >CO      |    ||  >CO               |    ||   >CO
     NH——C-NH/          NH——C-NH               CH3-N——C-NH/
   Acide 1.              Acide 7.                 Acide 1-3.
```

Une partie de ce travail a fait l'objet d'une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (2). Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

1° Comme l'acide urique proprement dit, les dérivés méthylés de cet acide sont *spontanément oxydables en liqueur alcaline*, et cette oxydation est accélérée par la présence de l'hydrate de manganèse;

2° L'oxydation de l'acide 1-méthylurique a lieu à très peu près comme celle de l'acide urique; sans catalyseur, l'action de deux atomes d'oxygène donne le méthyloxonate de potassium — en présence d'hydrate de Mn, on obtient la 3-méthylallantoïne, et un seul atome d'oxygène est consommé;

3° L'oxydation de l'acide 7-méthylurique est *beaucoup plus lente* que celle de son isomère et de l'acide urique. Même en présence d'hydrate de manganèse, une partie de l'acide reste inaltéré, le produit obtenu est le méthyloxonate, le même que pour l'acide 1, sans méthylallantoïne;

4° L'oxydation de l'acide 1-3-diméthylurique, sans catalyseur, se produit avec une vitesse et une consommation d'oxygène semblables à celles des acides urique et 1-méthylurique, mais la désintégration de la molécule est beaucoup plus complète, et le produit le plus compliqué qui ait été isolé est l'oxalurate de potassium.

En présence d'hydrate de manganèse, la réaction est à peine modifiée, tant au point de vue cinétique qu'en ce qui concerne la proportion d'oxygène utilisé.

Ces résultats confirment et complètent les recherches antérieures d'E. Fischer sur l'oxydation des acides méthyluriques (3) et de H. Biltz sur l'oxydation de l'acide 1.3-diméthylurique (4). Il semble que l'on puisse étendre aux dérivés méthylés de l'acide urique la conclusion de Biltz et Schauder (4) : *le mécanisme de l'oxydation*

(1) *Bull. Soc. chim.* (4) 1925, t. **37**, p. 311.
(2) *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 1326.
(3) E. Fischer et F. Ach, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2745.
(4) H. Biltz et Schauder, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1923, t. **106**, p. 155.

de l'acide urique et de ses dérivés ne dépend pas de l'agent oxydant employé, mais seulement de la réaction du milieu. (Voir le mémoire précédent.)

Un récent travail de Fichter et Kern (5), sur l'oxydation électrochimique de l'acide urique, ne peut que confirmer cette conclusion.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. — *Préparation des acides employés.*

L'acide 1-méthylurique a été préparé à partir de la théobromine en passant par l'intermédiaire de la diméthylalloxantine, du méthylalloxane, de l'acide méthylthionurique et du méthyluramile, par une méthode très voisine de celle de Fischer et Clemm (6), qui ont préparé cet acide pour la première fois. Le rendement final est de 10 0/0 environ. L'acide présente les propriétés décrites par les auteurs : insolubilité, cristallisation en aiguilles extrêmement courtes, à peine visibles au microscope, sel de Mg caractéristique.

L'acide 7 a été préparé par réduction de l'acide 7-oxyméthylurique au moyen d'étain en feuilles et d'acide chlorhydrique. Le produit intermédiaire est le produit de la condensation de l'acide urique avec le formol en présence de potasse. Cette préparation a été décrite en détail par Grohmann (7). Le rendement en acide recristallisé dans l'eau bouillante (où il est soluble à 1 0/0 environ) est d'environ de 30 0/0 de la théorie par rapport à l'acide urique mis en œuvre.

L'acide cristallise avec 1 molécule d'eau en lamelles rhombiques très brillantes. J'ai préparé le sel de potassium, qui cristallise avec 1 molécule d'eau :

123^{mgr},7 de substance donnent 44,4 de sulfate calculé pour $C^6H^5O^3N^4K$; K 0/0, 16,39; trouvé, 16,09.

L'acide 1-3 a été préparé à partir de l'acide urique, par intermédiaire de l'alloxantine, de l'uramile et de l'acide pseudo-urique. Celui-ci, méthylé selon Biltz et Hein (8), donne l'acide 1.3-diméthylpseudo-urique qui se transforme très facilement en acide 1 3-diméthylurique. Toutes ces réactions ont été décrites en détail par divers auteurs. Le rendement final est de 21 grammes d'acide diméthylé pour 100 grammes d'acide urique, soit 17 0/0 de la théorie.

L'acide diméthylurique ainsi obtenu est soluble dans 80 parties d'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement en belles aiguilles brillantes, contenant 1 molécule d'eau de cristallisation, perdue par chauffage à 120° ; comme l'indique le dosage :

361^{mgr},2 de substance perdent 29 mgr. d'eau. — Calculé pour $C^7H^8O^3N^4$: H^2O 0/0, 8,41 ; trouvé 0/0, 8,03.

Cet acide est titrable par la potasse aqueuse en présence de phtaléine. Les résultats du titrage sont :

361,2 de substance hydratée sont dissous dans 29 cc. de potasse

(5) F. Fichter et W. Kern, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 429.
(6) E. Fischer et Clemm, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 3089.
(7) Grohmann, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 387, p. 62.
(8) H. Biltz et M. Heyn, *Lieb. Ann.*, 1921, t. 423, p. 190.

0,099 N; il faut 11^{cc},6 d'acide sulfurique N/10 pour décolorer la phtaléine ajoutée au liquide. On en déduit :

M calculée pour $C^7H^8O^3N^4$: H^2O, 214; trouvée, 211. — M calculée pour $C^7H^8O^3N^4$, 196; trouvée, 194.

B. — *Etude de l'acide 1-méthylurique.*

J'ai utilisé pour l'étude des acides méthyluriques le même procédé et le même appareillage qui avaient servi précédemment dans l'étude de l'acide urique, et qu'il me paraît par suite inutile de décrire à nouveau.

Ne disposant en général que de quantités assez faibles de substance, j'ai ramené les quantités en expérience de 0^{mol},09 à 0^{mol},06 d'acide par opération.

Afin de permettre les comparaisons avec l'acide urique, j'ai répété avec celui-ci, utilisé dans les mêmes conditions que les acides méthylés, des expériences de contrôle, dont les résultats, que l'on trouvera dans le texte, confirment par ailleurs les recherches déjà publiées.

1re Expérience. — Effectuée avec :

Acide méthylurique.....	10^{gr},92	ou	0^{mol},06
Potasse normale........	300 cc.	ou	0^{mol},30

ces quantités correspondent à 5 mol. d'alcali par molécule d'acide. Les résultats cinétiques sont les suivants, à 20°, les volumes étant réduits à 0,760.

Temps en heures................	0	1/2	1	1 1/2	7
Oxygène absorbé en cc..........	0	260	470	620	1135
— — en at./mol.....	0	0,4	0,7	0,9	1,7

L'expérience de comparaison, faite à la même température et avec les quantités correspondantes pour l'acide urique, a donné : (a) :

Temps en heures...........	0	1/2	1	1 1/2	3	8
Oxyg. absorbé en cc.......	0	285	520	715	1000	1180
— — en at./mol..	0	0,4	0,7	1,1	1,5	1,77

Ces résultats font l'objet de la figure 1, donnant la comparaison des acides étudiés, sans catalyseur, pour la première heure d'agitation.

La liqueur d'oxydation présente, comme avec l'acide urique, une forte odeur ammoniacale; je l'ai traitée — comme pour l'acide urique —, par l'acide acétique et l'alcool. J'ai obtenu ainsi un précipité en lamelles hexagonales nacrées, pesant 5^{gr},5. Les eaux-mères, concentrées, ont fourni encore un peu du même produit, mélangé d'acide non attaqué. Je n'en ai extrait aucun autre produit peu soluble.

Recristallisé, une fois dans l'eau et deux fois dans l'alcool dilué, le produit d'oxydation paraît identique au *3-méthyloxonate de potassium* de Biltz et Robl (9), obtenu par eux dans l'oxydation

(a) Cette expérience a fourni 6^{gr},5 d'oxonate de potassium, ou 55 0/0 de la théorie. (Voir mémoire précédent.)

(9) H. Biltz et Robl, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2448

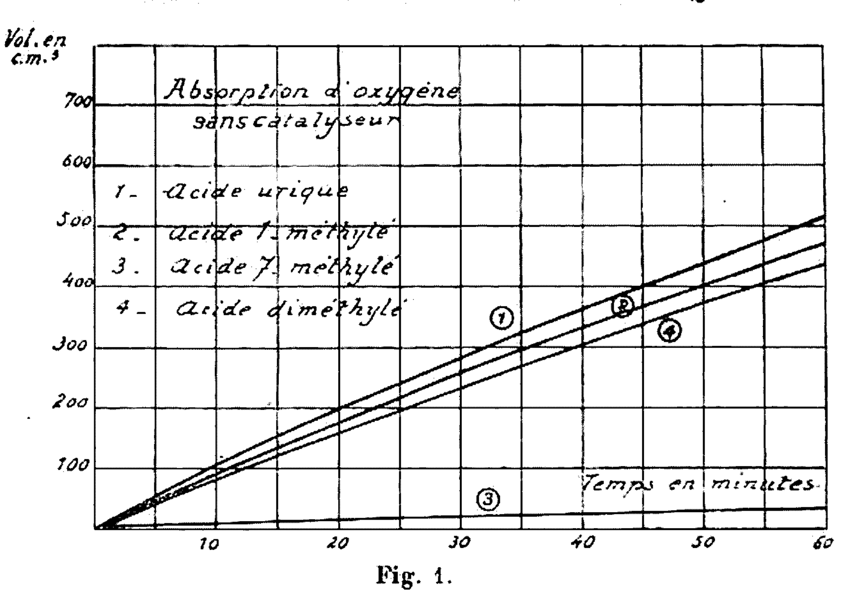


Fig. 1.

permanganique de la 1-méthylallantoïne. J'ai donc répété la préparation de celle-ci, par action du sulfate de méthyle sur l'allantoïne en solution alcaline, selon Behrend et Ziéger (10), et l'ai oxydée par la méthode de Biltz et Robl. Le produit ainsi préparé et le produit d'oxydation de l'acide 1-méthylurique ont donné les résultats suivants (azote — selon Dumas — potassium par calcination avec SO^4H^2), qui montrent leur identité :

Dosages de potassium (a), *produit d'oxydation* :

185^{mgr},6 donnent 75^{mgr},8 de sulfate. — K calculé pour $C^5H^4O^4N^3K$, 18,66 0/0; trouvé, 18,31.

b) Méthyloxonate de B. et R.

170^{mgr},9 donnent 70^{mgr},4 de sulfate. — K calculé pour $C^5H^4O^4N^3K$, 18,66 0/0; trouvé, 18,46.

Dosages d'azote (a), *produit d'oxydation* :

158^{mgr},6 de substance donnent 28^{cc},2 d'azote humide, à 19°, 766 mm. N 0/0. — Calculé pour $C^5H^4O^4N^3K$, 20,10; trouvé, 20,60.

b) *Méthyloxonate de B. et R.*

161^{mgr},5 de substance donnent 27^{cc},9 d'azote humide, à 16°, 758 mm. — N 0/0 calculé pour $C^5H^4O^4N^3K$, 20,10; trouvé, 20,10.

L'acide 1, soumis par Fischer et Ach (3) à l'oxydation permanganique, leur avait donné la β- ou 3-méthylallantoïne, celle-ci, oxydée à son tour par le permanganate, a donné à Biltz et Robl le méthyloxonate.

La présente expérience montre la possibilité de passer *directement*, par oxydation spontanée, de l'acide 1-méthylurique au méthyloxonate, comme on passe de l'acide urique à l'oxonate de potassium. *Ce résultat est entièrement nouveau.*

(10) Behrend et Ziéger, *Lieb. Ann.*, 1915, t. 410, p. 372.

Il correspond à l'équation ;

$$C^6H^6O^3N^4 + 2O + 3KOH = CO^3K^2 + NH^3 + HO + C^5H^4O^4N^3K$$

et aux formules développées :

```
CH³-N——CO                      NH——C=N-CO²K
 |      |                       |        |
 CO    C-NH        ->           CO       |
 |      ||    >CO               |        |
 NH—C-NH                      CH³N——CO
```

qui comprennent la même transposition moléculaire qui a fait l'objet des hypothèses de Behrend, puis de Biltz, sur le mécanisme de l'oxydation. pour lesquelles je renverrai à mon premier mémoire (*loc. cit.*).

2° *Expérience.* — Cette expérience et la suivante ont été faites avec addition d'un catalyseur, l'hydrate de manganèse, introduit sous la forme de lactate, qui m'avait donne les résultats les plus nets au cours de l'étude de l'acide urique.

Les proportions sont les suivantes :

Acide..............	$10^{gr},92$	ou	$0^{mol},06$
Lactate............	$1^{gr},72$	ou	$0^{mol},006$
Potasse normale ...	300 cc.	ou	$0^{mol},30$

Les résultats cinétiques sont les suivants, à 13° :

Temps en heures...........	0	5	10	30	35	60
Oxyg. absorbé en cc.......	0	125	265	710	750	775
— — en at./mol..	0	0,18	0,4	1,05	1,1	1,15

Au total, en comptant 1 oxyg. par atome de manganèse, ou 67 cc., il reste pour l'acide 708 cc. ou $1^{at},05$.

L'expérience de contrôle, faite avec les quantités correspondantes pour l'acide urique, a donné, à la même température :

Temps en heures...........	0	5	10	30	35	60
Oxyg. absorbé en cc.......	0	85	200	690	760	775
— — en at./mol..	0	0,12	0,3	1,03	1,13	1,15

Ces résultats sont rapportées sur la figure 2 (comparaison des 4 acides avec catalyseur) *(b)*.

On remarquera la ressemblance entre les deux acides, avec ou sans adjonction de lactate de manganèse.

Dans les conditions relatées, l'acide urique donne de l'allantoïne ($5^{gr},8$ ou 60 0/0 de la théorie dans l'expérience de contrôle).

L'acide 1-méthylurique n'a donné après le même traitement de la liqueur oxydee aucune cristallisation. J'ai attribué le fait à l'action hydrolysante de la potasse et recommencé l'opération avec une quantité d'alcali plus faible.

3° *Expérience* — Pour $10^{gr},06$ d'acide, j'ai pris $1^{gr},72$ de lactate, et 200 cc. seulement de potasse normale, en complétant avec de l'eau à 300. Ces quantités correspondent à $3^{mol},6$ d'alcali par mol.

(*b*) Qui comprend aussi une expérience sur l'acide urique à 13° et sans lactate de Mn.

d'acide au lieu de 5. En essorant la liqueur oxydée, pour séparer l'hydrate de manganèse, on sent à peine l'odeur d'ammoniaque.

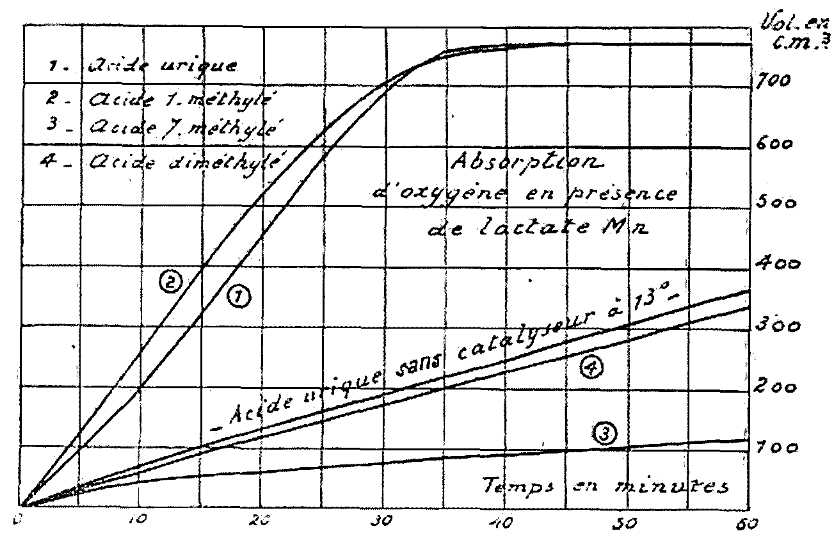


Fig. 2.

J'ai alors concentré au B.-M., après addition d'acide acétique; après réduction à 80 cc. et refroidissement, le liquide a abandonné 3gr,8 d'un mélange de méthyloxonate avec un corps constitué par des aiguilles dures et brillantes.

Par recristallisation dans l'eau, j'ai isolé enfin ces aiguilles à l'état de pureté, pesant 1gr,0 après dessiccation à l'étuve. Les caractères : aiguilles quadrangulaires, souvent coupées en biais, se groupant en rosettes, perdant de l'eau à 120°, sont ceux de la β-méthylallantoïne de Fischer et Ach *(loc. cit.)*.

Je l'ai comparée avec la 3-méthylallantoïne obtenue dans l'action du sulfate diméthylique et de la potasse sur l'allantoïne selon Behrend et Ziéger *(loc. cit.)*,

Les deux produits se sont montrés identiques, donnant tous deux comme point de fusion en tube étroit 214° avec coloration jaune verdâtre et décomposition à 216°. Le mélange n'a montré aucun abaissement du point de fusion. Le point de décomposition au Bloc de Maquenne a été trouvé égal à 235°.

Cette identité résulte en outre des dosages d'eau de cristallisation et d'azote selon Dumas, qui ont donné les résultats suivants :

Dosages d'eau (Etuve à 110-120°).

a) *Méthylallantoïne de B. et Z.*

407mgr,1 de substance perdent 37,8 d'eau. — H^2O calculée pour $C^5H^8O^3N^4 + H^2O$, 9,48 0/0; trouvé, 9,30.

b) *Produit d'oxydation.*

364mgr,4 de substance perdent 34,9 d'eau. — H^2O calculée pour $C^5H^8O^3N^4 + H^2O$, 9,48; trouvé, 9,45.

Dosage d'azote selon Dumas (produits secs).

a) *Méthylallantoïne de B. et Z.*

128mgr,8 de substance donnent 36cc,9 d'azote humide, à 20°, 764 mm. — N calculé pour $C^5H^8O^3N^4$, 32,56 0/0; trouvé, 32,93.

b) *Produit d'oxydation.*

119mgr,2 de substance donnent 36cc,6 d'azote humide, à 19°-761 mm. — N calculé pour $C^5H^8O^3N^4$, 32,56 0/0; trouvé, 32,42.

Ces résultats correspondent à l'équation :

$$C^6H^6O^3N^4 + O + H^2O = C^5H^8O^3N^4 + CO^2$$

et aux formules :

```
CH³-N——CO                    NH —CH-NH-CO-NH²
    |    |                    |    |
    CO   C-NH\         ->     CO   |
    |    ||   >CO             |    |
    NH—C-NH/              CH³-N——CO
```

qui montrent la transposition à laquelle j'ai déjà fait plusieurs fois allusion.

C. — *Etude de l'acide 7-méthylurique.*

1re Expérience. — Les quantités sont les suivantes :

Acide sec...........	10gr,92	ou	0mol,06
Potasse normale....	300 cc.	ou	0mol,30

Les résultats cinétiques, à 19°, sont les suivants :

Temps en heures...........	0	1/2	1	2	3	4 1/2
Oxyg. absorbé en cc.	0	20	35	80	125	150
— — en at./mol..	0	0,03	0,05	0,12	0,18	0,22

Ils sont reportés sur la figure 1. Malgré la prolongation de l'expérience, le volume absorbé n'a pas dépassé les chiffres indiqués pour 4 h. 1/2.

Par traitement à l'acide chlorhydrique, j'ai retrouvé 6gr,7 d'acide inaltéré, soit 61 0/0.

2e Expérience. — Mêmes quantités, et, en plus 1gr,72 de lactate manganeux (0mol,006) La température étant de 17°, les résultats cinétiques sont les suivants :

Temps en heures	0	1/2	1	2	4	19
Oxyg. absorbé en cc.	0	80	125	215	360	840
— — en at./mol..	0	0,12	0,18	0,32	0,54	1,25

Ils sont reportés sur la figure 2 (une heure seulement).

La liqueur, après filtration pour séparer l'hydrate de Mn. dégage une vive odeur ammoniacale. Traitée par l'acide acétique et l'alcool, elle a donné un précipité abondant pesant 5gr,3. Par plusieurs recristallisations, j'ai réussi à en séparer des aiguilles fines de méthylurate de potassium, reconnu par l'action de HCl et par la réaction de la murexide. Il est resté enfin 2 gr. environ de *méthyl-*

oxonate de potassium, en lamelles hexagonales nacrées caractéristiques.

Un dosage de potassium a été fait :

198 mgr. de substance ont donné 80,8 de sulfate. — K calculé pour $C^5H^4O^4N^3K$, 18,66 ; trouvé, 18,29.

Une autre expérience, faite avec une proportion de manganèse plus grande et moins de potasse, ne m'a donné aucun résultat intéressant : l'oxydation est restée encore incomplète et très lente.

Il est remarquable que l'oxydation *spontanée* de l'acide 7-méthylurique conduise d'emblée au méthyloxonate, alors que les oxydants étudiés par Fischer et Ach *(loc. cit.)* leur ont donné la 3-méthylallantoïne.

Il est vrai, ainsi qu'on l'a vu pour l'acide 1, que ces deux produits dérivent du même processus d'oxydation.

D. — *Etude de l'acide 1.3-diméthylurique.*

Cette étude a été faite en deux fois : des expériences préliminaires avec $0^{mol},09$ d'acide n'ont pu donner des résultats cinétiques précis, faute de dissolution intégrale de l'acide au début de l'agitation. Elles ont fourni des renseignements concernant les produits d'oxydation. D'autres expériences, avec $0^{mol},06$ ont fourni les résultats cinétiques. Je relaterai seulement quatre opérations.

1re Expérience. (Produits d'oxydation.)

Avec $0^{mol},09$ d'acide, $0^{mol},45$ de potasse et en présence de 1/40 Mn par molécule d'acide ; le volume total absorbé correspond à $1^{gr},85$ d'oxygène. La liqueur oxydée, filtrée, dégageait une vive odeur de méthylamine. Par addition d'acide acétique et d'alcool, j'ai pu isoler un sel de potassium qui, après recristallisation, s'est montré identique à l'*oxalurate de potassium* bien connu, lamelles rectangulaires ou aiguilles courtes, groupées en rosettes, fondant en tube étroit vers 224°, ne précipitant pas le chlorure de calcium en présence d'acide acétique, mais donnant après addition d'ammoniaque le précipité caractéristique d'oxalate.

Les dosages d'azote et de potassium ont donné les résultats suivants :

Potassium à l'état de sulfate :

$121^{mgr},8$ de substance donnent 61,7 de sulfate. — K calculé pour $C^3H^3O^4N^2K$, 22,94 ; trouvé. 22,70 *(d)*.

Azote selon Dumas :

$211^{mgr},3$ de substance donnent $29^{cc},6$ d'azote humide à 16°, 770 mm. — N calculé pour $C^3H^3O^4N^2K$, 16,47 ; trouvé, 16,43.

Les eaux-mères de l'oxalurate, concentrées, ont abandonné de l'oxalate de potassium. Le résidu sirupeux traité par HCl a été évaporé à sec, et épuisé por l'alcool butylique bouillant, la solution butylique, précipitée par la benzine, a donné 15 gr. environ de

(d) D'autres échantillons ont donné 21,75 et 22,39. On sait que ce sel cristallisé parfois avec de l'eau moins de 1 H^2O.

chlorhydrate de méthylamine impur, caractérisé par l'action de la chaux vive, qui donne en chauffant un gaz combustible et alcalin au tournesol. Le calcul indique que si les deux groupes méthyle de la molécule initiale se retrouvent sous cette forme, on doit obtenir 12 grammes environ de chlorhydrate de méthylamine pur, — le reste du produit brut est du chlorhydrate d'ammoniaque facile à reconnaître, et provenant de l'hydrolyse partielle de l'oxalurate en oxalate, ammoniaque et CO^2.

La réaction principale est donc la suivante :

$$C^7H^8O^3N^4 + O + 2H^2O + KOH = C^3H^3O^4N^2K + 2CO^2 + 2CH^3NH^2$$

représentant une dislocation complète de la molécule, suivant le schéma :

```
CH³  N—¦—CO
 .... |..¦......
    CO   ¦  C——NH
 .....|..¦  ||     \
                    >CO
CH³  N--¦  C—¦—NH /
```

Aucune des expériences effectuées ne m'a permis d'isoler d'autres produits. Je rappelle que Biltz et Schauder *(loc. cit.)* ont obtenu, dans l'action du permanganate de potassium, outre l'oxalurate,

de la diméthyloxamide,

du cholestrophane.

de la méthylamide de l'acide oxalurique; tous produits très sensibles à l'action hydrolysante des alcalis, qu'il était donc illusoire d'espérer trouver dans mes expériences faites avec un excès de potasse.

J'ai répété l'opération avec trois molécules seulement de potasse pour une d'acide diméthylé et constaté cette fois que même après 8 heures d'agitation, l'oxydation restait très incomplète. J'ai récupéré le 1/3 de l'acide mis eu œuvre, et n'ai pu cette fois encore isoler du liquide que de l'oxalurate de potassium.

J'ai alors abandonné la recherche des produits d'oxydation, me bornant pour la suite à une comparaison cinétique avec l'acide urique.

2e *Expérience (sans catalyseur).* — Les quantités sont les suivantes :

Acide cristallisé.....	12g,84	ou	0mol,06
Potasse normale	300 cc.	ou	0mol,30

A la température de 20°, les résultats sont les suivants :

Temps en heures	0	1/2	1	1 1/2	3	9 1/2
Oxyg. absorbé en cc.	0	235	445	630	920	1260
— — en at./mol..	0	0,35	0,66	0,94	1,37	1,87

Reportés sur la figure 1, ces résultats montrent l'analogie avec l'acide urique.

3e *Expérience (avec catalyseur).* — Les quantités sont les mêmes,

avec en plus $0^{mol},006$ de lactate de manganèse ou $1^{gr},72$ de ce produit. La température est de 13° ; j'ai reporté sur le même tableau les résultats d'une expérience faite avec l'acide urique, à la même température et *sans catalyseur*, qui montrent bien l'absence d'effet catalytique *dans le cas de l'acide diméthylé* :

Temps en heures...........	0	1/2	1	2	8	12
Oxygène absorbé en cc. par l'acide 1-3 catalysé.......	0	190	330	570	1170	»
— Id. — en atomes/mol.....	0	0,28	0,50	0,85	1,75	»
Oxygène absorbé en cc. par l'ac. urique non catalysé..	0	210	370	620	»	1100
— Id. — en atomes/mol.....	0	0,31	0,55	0,92	»	1,65

La figure 2 montre nettement la comparaison avec les acides urique et 1-méthylurique.

4° *Expérience en présence d'ammoniaque.* — J'ai pu effectuer avec cet acide, dont le sel ammoniacal est facilement soluble, une expérience de remplacement de la potasse par l'ammoniaque, qui n'aurait pas été possible avec l'acide urique ou ses dérivés monométhylés.

Le résultat en a été complètement négatif : l'acide diméthylurique ne s'oxyde pas en présence d'ammoniaque.

Cette expérience ne peut que renforcer les hypothèses déjà émises par divers auteurs sur l'existence de formes tautomères de l'acide urique et de ses dérivés, les groupements CO-NH ou lactames pouvant se transformer sous l'influence des alcalis en groupements lactimes C(OH)=N qui faciliteraient en particulier l'attaque de la molécule par l'oxygène.

L'absence d'action de l'ammoniaque et l'action de proportions variables de potasse. étudiés dans mon premier mémoire, peuvent s'expliquer par un état d'équilibre entre ces deux formes, équilibre déplacé par les ions OH.

On retrouve d'ailleurs cette même hypothèse dans l'étude de la méthylation de l'acide urique, de sa combinaison avec le formol, des irrégularités de solubilité de l'acide et de ses sels, etc.

CONCLUSIONS

J'ai pu étendre à 3 dérivés méthylés de l'acide urique les recherches que j'avais faites sur l'oxydation *spontanée* de cet acide.

Les résultats obtenus dans cette étude sont résumés dans la partie théorique de ce mémoire ; ils montrent d'une manière frappante :

1° La ressemblance étroite entre l'acide urique et l'acide 1-méthylurique ;

2° La différence entre deux dérivés isomères, les acides 1 et 7-méthyluriques, substitués, l'un dans le noyau pyrimidique, l'autre dans le noyau glyoxalinique. En particulier, alors que l'acide urique et l'acide 1-méthylé montrent deux modes d'oxydation nettement distincts en présence ou non d'hydrate de manganèse, l'action de

ce catalyseur est seulement d'ordre cinétique dans le cas de l'acide 7;

3° L'action très nette de 2 substitutions dans le noyau pyrimidique sur la sensibilité de la molécule vis-à-vis des alcalis caustiques : tandis que les trois premiers produits étudiés donnent des dérivés d'oxydation cycliques, l'acide 1.3-diméthylé paraît entièrement hydrolysé sous l'action simultanée de l'oxygène et de la potasse. Aussi ne retrouve-t-on plus aucune influence du catalyseur, ni sur la vitesse, ni sur l'orientation de la réaction.

Au cours de ses longues et intéressantes recherches sur la purine et ses dérivés, E. Fischer avait signalé à plusieurs reprises cette influence des substitutions successives sur la fragilité des molécules azotées vis-à-vis des alcalis.

N° 143. — La non-réversibilité de la maltase des Mucédinées; par H. COLIN.

(23.7.1926.)

On sait que Croft Hill, le premier, aborda expérimentalement le problème de la réversibilité des actions diastasiques en cherchant à reproduire le maltose par voie biochimique (1).

Le point de départ fut cette constatation que l'hydrolyse du maltose par l'extrait aqueux de levure basse n'est pas complète ; en opérant sur des solutions à 40, 20, 10, 4, 2 0/0, Hill retrouvait, à la fin de l'expérience, 16, 9,5, 6,5, 2, 1 0/0 de maltose non transformé.

Pour l'auteur, l'interprétation n'était pas douteuse, il s'agissait d'un équilibre entre le maltose et le glucose, unique produit de l'hydrolyse, *équilibre commandé par la présence du catalyseur biochimique*.

On devait donc s'attendre à ce que l'enzyme provoquât, dans les solutions concentrées de glucose, une condensation partielle de l'hexose à l'état de maltose ; d'autant que le glucose, ainsi que Hill lui-même s'en était rendu compte, retarde considérablement la vitesse de la réaction d'hydrolyse.

De fait, dans les liqueurs en question. il se produisait, avec le temps, une augmentation de la déviation polarimétrique et une diminution corrélative du pouvoir réducteur (2).

La réversibilité de l'action de la maltase semblait ainsi démontrée ; il restait cependant à isoler le disaccharide formé et à l'identifier avec le maltose. Croft Hill n'y parvint jamais et dut se contenter de baptiser *révertose* le produit microcristallin et très hygroscopique résultant de la condensation du glucose.

La question en est restée au point où l'a laissée le chimiste anglais bien que d'autres (3) aient cru reconnaître dans le révertose un mélange de dextrines et d'isomaltose.

(1) CROFT HILL, *Journ. Chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 634 et 1903, t. 83, p. 578.

(2) Les pouvoirs rotatoires du glucose et du maltose sont respectivement + 52,5 et + 137,7 (maltose anhydre) ; le pouvoir réducteur du maltose est la moitié environ de celui du glucose.

(3) EMMERLING, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 600.

Croft Hill s'intéressait par-dessus tout au problème théorique de la réversibité des actions fermentaires (1) ; grande fut sa déception devant l'impossibilité manifeste de caractériser le maltose parmi les glucides obtenus de synthèse sous l'action de la levure. Il n'en persista pas moins dans son idée, se retranchant, comme nous le faisons aujourd'hui encore (2), derrière la difficulté d'isoler le maltose d'un milieu aussi complexe.

N'empêche que les limites assignées par Hill à l'hydrolyse diastasique du maltose sont purement illusoires, de sorte qu'on a le droit de se demander si la maltase est pour rien dans les phénomènes de condensation opérés par l'extrait de levure (3).

Devant un problème particulièrement délicat, il y a souvent intérêt à tourner la difficulté plutôt que de l'aborder de front. La levure n'est pas le seul organisme capable d'hydrolyser le maltose, un grand nombre de Mucédinées, Aspergilles, Pénicilles, Mucors, etc., jouissent de la même propriété. Or, les poudres fermentaires préparées à partir de ces moisissures se comportent tout autrement que l'extrait de levure basse : elles conduisent jusqu'à son terme l'hydrolyse du maltose et ne provoquent aucune espèce de condensation dans les solutions de glucose.

J'ai utilisé principalement, dans ces expériences, le Mucor Boulard dont on se sert, dans l'industrie, pour liquéfier l'amidon.

Le mycélium desséché et pulvérisé hydrolyse assez rapidement le maltose, les extraits aqueux sont moins actifs ; mais toujours la transformation est complète : le rapport des déviations polarimétriques au début et à la fin de la réaction est sensiblement égal à celui des pouvoirs rotatoires du maltose et du glucose, 137,7 : 52.5 = 2,6.

Dans le cas des liqueurs concentrées (10 0/0 de maltose), on a procédé, en outre, aux vérifications suivantes. La réaction terminée, la liqueur était étendue à 10 fois son volume et portée aussi vite au polarimètre; la rotation variait à peine de quelques centièmes (de 8°,31 à 8°,15 après 24 heures ; $l = 3$, $\lambda = 5461$), pas plus que ne le fait une solution concentrée de glucose traitée comme il vient d'être dit. D'autres prises étaient diluées avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0 et placées au B.-M. à l'ébullition pendant une heure ; la déviation passait de 8°,32 à 7°,96 ($l = 3$, $\lambda = 5461$) recul insignifiant qui se produit aussi bien lorsqu'on opère sur du glucose pur.

(1) Quoi qu'il en soit de la réversibilité de la maltase, c'est à Hill que revient le mérite d'avoir découvert qu'il existe, dans la levure, de puissants agents de synthèse, capables d'opérer, *in vitro*, à la température ordinaire et en milieu sensiblement neutre, la condensation du glucose à l'état de disaccharides.

(2) Voir Marc Bridel, *Bull. Chim. biol.*, 1922, t. **4**, p. 336.

(3) Il est à peine besoin de faire remarquer que l'action retardatrice exercée par le glucose sur la vitesse d'hydrolyse ne constitue pas, comme le croyait Hill, une preuve décisive en faveur de la réversibilité de la maltase ; le phénomène, en effet, s'explique le plus simplement du monde par l'augmentation de la viscosité du milieu. (Voir Colin et Chaudun, *C. R.*, 1919, t. **168** p. 1274.)

Pour les essais de synthèse, des solutions de glucose à 50 0/0 étaient additionnées de poudre fermentaire de Mucor et laissées à la température du laboratoire. Voici les rotations successives ($2\,cm^3$ étendus à 10, $l = 2$, $\lambda = 5461$) :

Temps	α
0	12°23
1 mois	12,40
2 —	12,51
6 —	12,40

En prenant comme élément de calcul l'écart le plus fort (12°,51-12°,23), la fraction de glucose transformée en maltose serait de l'ordre du centième.

Les résultats sont donc aussi nets que possible : l'hydrolyse du maltose sous l'action de la maltase des Mucédinées n'est pas limitée, ou du moins la constante d'équilibre $k = \frac{c_1}{c_2^2}$ (c_1, c_2 = concentrations moléculaires du maltose et du glucose) a une valeur extrêmement grande.

Il en résulte que la maltase n'est pour rien ou presque rien dans les phénomènes de synthèse provoqués par l'extrait de levure dans les solutions de glucose, si toutefois la maltase de Mucor et celle de levure sont une seule et même chose, ce que nul ne saurait affirmer.

Reste à savoir si les agents de condensation dont la présence dans la levure ne fait aucun doute sont de nature diastasique et, dans ce cas, s'ils sont préposés exclusivement à la synthèse des principes ainsi que le pense M. Gabriel Bertrand.

N° 144. — Sur une méthode volumétrique pour le dosage du magnésium; dans les eaux industrielles; par Constantin BELCOT.

(26.6.1926.)

Pfeifer (1) indique pour le dosage de la magnésie, en présence de sels de calcium, la méthode suivante :

On prend 10 cc. d'eau, comme pour la détermination de l'alcalinité d'après Wartha et on titre, à chaud, en présence de l'alizarine, avec de l'$HCl\,n/10$; on reprend l'eau, libre d'acide carbonique libre, avec de l'eau distilllée bouillante, dans un ballon gradué de 200 cc., on ajoute un excès (25-50 cc.) mesuré de solution titrée de $Ca(OH)^2$, on remplit le ballon en ajoutant 5 cc. de plus, on ferme avec un bouchon en caoutchouc, agite fortement; après quelques minutes on refroidit et on passe à travers un grand filtre à plis.

On titre l'excès de $Ca(OH)^2$ dans 100 cc. de liqueur filtrée, en présence de la phénolphtaléine. Si l'on soustrait le nombre de cen-

(1) *Zeit. f. ang. Chemie*, 1902, t. 16, p. 199. Voyez aussi : Cochenhausen *Zeit. f. ang. Chemie*, 1906, t. 19, p. 48 et 1993; Singer, *Chem. Zeit.*, 1918, t. 42, p. 73 et 295.

timètres cubes d'acide chlorhydrique $n/10$ employés, du volume de solution de $Ca(OH)^2$ ajoutée, la différence donne la quantité de $Ca(OH)^2 n/0$, qui a été nécessaire pour la précipitation des sels de magnésium.

On déduit donc la magnésie, car chaque cc. de solution $Ca(OH)^2$ représente 0gr,002 MgO :

(1) $(CO^3H)^2Mg + Ca(OH^2) = CO^3Mg + CO^3Ca + 2H^2O$

(2) $CO^3Mg + Ca(OH)^2 = Mg(OH)^2 + CO^3Ca$

(3) $MgCl^2 + Ca(OH)^2 = Mg(OH)^2 + CaCl^2$

Naturellement, on doit détruire, au préalable, les bicarbonates de calcium par de l'HCl, les sels de fer et les sels d'ammonium. On doit préparer une eau de calcium limpide; on établit le titre avec de l'HCl $n/10$ et phénolphtaléine.

Les nombreux essais faits par nous-mêmes et par les étudiants de notre Institut, nous ont donnés des résultats tout à fait comparables.

Nous croyons que cette méthode rapide est assez précise pour les dosages industriels.

Voilà quelques-uns de nos résultats.

Nous avons préparé d'abord des solutions pures de :

(1) CO^3Mg et SO^4Mg

(2) SO^4Ca et SO^4Mg

Puis des eaux artificielles, « avec des chlorures, sulfates, bicarbonates », sels ferreux et ferriques, carbonates...

1. — *Solution* $SO^4Mg.7H^2O$:

24gr,6500 à 100 cc. eau distillée à 15° C.

Dans 100 cc. de solution :

a) *Par la méthode Neubauer :*

	$P^2O^7Mg^2$	MgO	Mg
Calculé........	—	0gr,4032	0gr,2432
Trouvé........	1gr,1150 1gr,1146	0gr,4036	0gr,2433

b) *Par titrage :*

On ajoute un excès de solution $Ca(OH)^2$ $n/10$.

1) On prend 10 cc. solution SO^4Mg.

On ajoute 25 cc. solution $n/10$ $Ca(OH)^2$.

Pour titrer l'excès :

	Nombre cc. $n/10$ HCl	MgO gr
Calculé...........	4,84	0,0403
Trouvé............	4,9	0,0402
	5,0	0,0400
	5,05	0,0399
	4,9	0,0402

2) On prend 10 cc. solution de SO^4Mg.
On ajoute 50 cc. solution $n/10$ $Ca(OH)^2$.
Pour titrer l'excès :

	Nombre cc. $n/10$ HCl	MgO (gr)
Calculé	29,84	0,4003
Trouvé	30,0	0,0400
	30,2	0,0396
	30,15	0,0397

II. — *Une eau industrielle, qui contienne aussi du fer.*

On trouve, après la séparation du fer et du calcium, pour 100 cc. d'eau, moyennement :

a) 0gr,1250 $P^2O^7Mg^2$ 0gr,0453 MgO 0gr,0273 Mg

b) Sans séparer du calcium, par titrage :

0gr,0450 MgO
0,0448
0,0443

(Institut de chimie industrielle, Bucarest.)

N° 145. — Dosage du carbone dans les solutions organiques diluées; application à l'urine et autres liquides de l'organisme; par O. KAUFFMANN-COSLA.

(22.6.1926.)

Le dosage du carbone dans les solutions organiques diluées, et en particulier dans l'urine, dosage qui présente un réel intérêt biologique, n'est pas sans présenter quelques difficultés.

La méthode par voie humide qui a été particulièrement étudiée par Desgrez (1) nécessite un appareillage assez délicat et l'oxydation complète de certaines substances organiques comme l'acide acétique est sinon impossible, du moins d'une difficulté extrême. Nous n'en voulons pour preuve que les chiffres donnés par Simon dans l'étude très approfondie qu'il a faite récemment de l'oxydation des matières organiques par le mélange sulfochromique en présence ou non de chromate d'argent (2).

Voici à titre d'exemple, d'après Simon, quelques chiffres concernant un certain nombre d'acides ou composés de la série grasse.

(1) A. Desgrez, Dosage du carbone total dans les produits d'élimination, *C. R. de la Société de Biologie*, 1897, t. **49**, p. 1077.
(2) L. J. Simon, Sur l'oxydation chromique des homologues de l'acide acétique, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 1071. — Voir aussi, de cet auteur, dans le même Recueil, une série de notes parues ultérieurement sur la même question.

Noms	Symboles	Carbone pour 100	
		Oxyde par CrO^3	Valeur théorique
Acide lactique........	CH^3-CHOH-CO^2H....	24.7	40
Lactate d'amyle.......	CH^3-CHOH-$CO^2C^5H^{11}$.	44.6	60
Anéthol..............	C^3H^5-C^6H^4(OH).......	73.0	81
Acide glycolique......	CH^2OH-CO^2H........	31.4	31.6
— propionique....	$C^3H^6O^2$............	36.0	48 64
— butyrique......	$C^4H^8O^2$............	42.0	54.0
— palmitique......	$C^{16}H^{32}O^2$...........	67 1	75.0
— stéarique.......	$C^{18}H^{36}O^2$...........	69.6	76.05

Comme le fait remarquer Simon : « Le mélange d'anhydride chromique et d'acide sulfurique laisse un résidu non brûlé, la proportion de ce résidu varie avec chaque acide. » C'est seulement en présence de chromate d'argent que la combustion est complète. Comme nous le voyons, la combustion à base sulfo-chromique ne peut être employée pour l'urine qui, normalement et pathologiquement, peut contenir une ou plusieurs des substances ci-dessus citées. D'autre part, l'usage du chromate d'argent rend la méthode trop onéreuse pour un usage journalier.

La méthode que nous présentons aujourd'hui (1) n'est autre que l'analyse élémentaire, modifiée de telle façon qu'elle puisse s'appliquer, non pas aux substances organiques elles-mêmes, isolées, solides ou liquides, mais à leur solution aqueuse.

Principe de la méthode.

Les principales difficultés à éviter sont : l'évaporation rapide de l'eau qui accompagne la substance à brûler et la combustion trop rapide de celle-ci. Nous y sommes parvenu par la substitution du tube de quartz au tube de combustion ordinaire, les tubes métalliques ne nous ayant pas donné satisfaction. Le tube de quartz présente le double avantage de résister aux changements brusques de température provenant de l'évaporation de la grande quantité d'eau et de permettre un chauffage assez intense; manipulé avec précaution, il est plus durable que le tube en verre.

(1) C'est cette méthode que nous avons employée dans toute une série de recherches biochimiques dont voici les principales indications bibliographiques : O. KAUFFMANN-COSLA, Experimentelle Untersuchungen über die dysoxidative Carbonurie bei der Avitaminose und Ihre Beeinflussing durch Insulin und Ionen, *Biochem. Zeitschrift*, 1925, t. **166**, pp. 253-294; Le rôle des sels minéraux dans l'avitaminose et ses rapports avec la carbonurie dysoxidative, élimination urinaire d'un carbone inoxydé, *C. R. de la Société de Biologie* 1926, t. **94**, p. 286; A. BICKEL et O. KAUFFMANN-COSLA, Zür pathologischen Physiologie und Klinik der dysoxydative carbonurie, *Virchow's Archiv*, 1926, t. **259**, pp. 186-225.

Pour pouvoir utiliser 1 à 10 cc. de liquide à analyser lors d'une combustion, nous avons imaginé un tube qui retient le liquide à analyser à la façon d'une éponge, ce qui permet ultérieurement l'évaporation de l'eau et la combustion progressive de la substance organique qu'elle contient sans perte d'acide carbonique.

L'absorption de l'eau enfin est réalisée par des tubes spéciaux à $CaCl^2$. Nous donnerons plus bas la description de ces appareils.

Quant à la combustion même, elle ne présente rien de particulier. La substance organique brûlée en présence d'oxygène est transformée en CO^2 qui est absorbé et pesé.

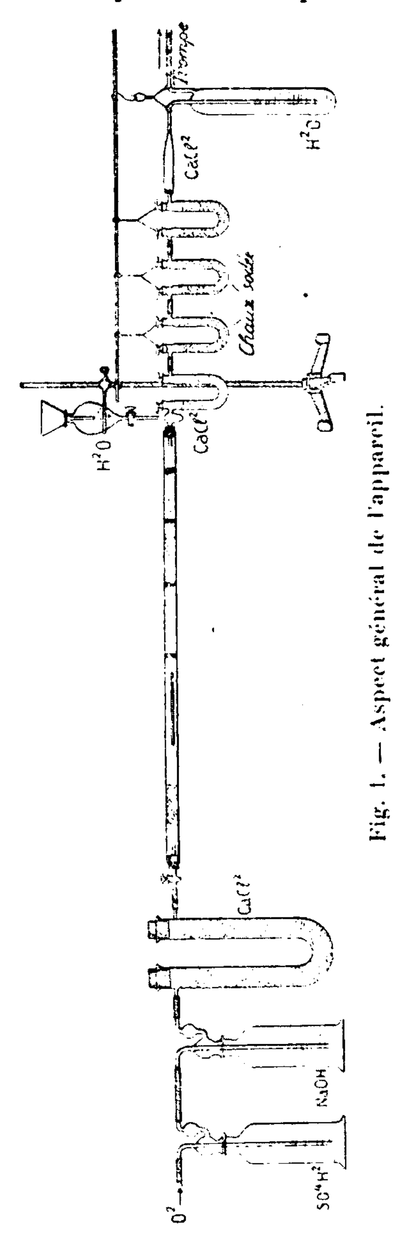


Fig. 1. — Aspect général de l'appareil.

Appareillage.

Les appareils nécessaires (*fig.* 1.) sont les suivants :

1° Un gazomètre à oxygène ;

2° Une grille ordinaire à combustion ;

3° Un ensemble de barboteurs et un tube desséchant pour la purification de l'oxygène utilisé ;

4° Un tube de combustion en quartz ;

5° Un tube à retenue du liquide analysé ;

6° Oxyde de Cu en fils, chromate de Pb, PbO^2 en poudre, et tortillons de Cu ;

7° Deux tubes à $CaCl^2$ de conformation spéciale :

8° Deux tubes à chaux sodée, un barboteur et une trompe à eau ;

9° Un thermomètre.

Préparation et marche de l'analyse.

Il faut prendre ici toutes les précautions conseillées eu analyse élémentaire. Elles sont classiques et nous n'y insisterons pas.

Nous énumérerons seulement les précautions spéciales qu'on doit respecter, eu égard à la grande quantité de liquide et à la complexité de la composition de l'urine.

A) *Préparation et chargement du tube à combustion.* — L'urine contenant, en dehors des substances organiques, des substances inorganiques et surtout beaucoup d'halogènes de phosphore et de soufre, on est obligé de charger le tube à combustion de telle manière que la présence de ces substances ne puisse pas déranger la bonne marche de l'analyse. C'est pourquoi nous avons choisi après de multiples expériences, le remplissage suivant :

Dans un tube en quartz de 1m,10 à 1m,20 de long, de 20 à 22 mm. de diamètre intérieur et de 22 à 24 mm. de diamètre extérieur et après avoir laissé depuis l'extrémité un espace vide de 10 cm, on dispose une spirale de CuO de 18 cm. de long. Celle-ci est suivie du tube à retenue du liquide à analyser. Viennent ensuite une spirale-tortillon d'oxyde de cuivre de 2 cm. de long, une couche de CuO en fils de 20 cm. de long, une spirale de CuO de 2 cm., une couche de chromate de Pb de 15 cm., une spirale de CuO de 2 cm., une couche de PbO^2 de 15 cm. et enfin une spirale de CuO de 4 cm. (*fig.* 2.)

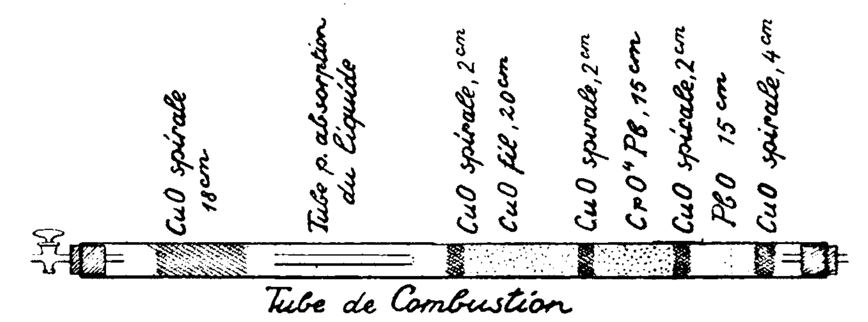


Fig. 2. — Détails du chargement du tube à combustion.

Le tube ainsi chargé, on fait d'abord un essai à blanc en prenant les précautions ordinaires, c'est-à-dire en ne chauffant pas au-delà de 200° la portion correspondant au PbO^2, et de 300 à 400° celle qui correspond au chromate de Pb. Par ce chauffage préalable dans un courant d'oxygène et dont la durée sera d'une heure, on s'assure de la destruction complète de toute trace de substance organique.

Le tube à combustion ainsi chargé est prêt pour l'analyse et le chargement peut servir pour 60 combustions.

B. *Préparation du tube à retenue du liquide analysé.* — C'est un tube en verre d'Iéna d'une longueur de 20 cm., d'un diamètre de 10 mm., ouvert à un bout et percé à l'autre de 5 petits orifices. (*fig.* 3.)

Avant l'emploi, ce tube, comme le tube à combustion, est lavé successivement à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

On introduit d'abord une couche de quelques mm. d'amiante préparée comme pour un creuset de Gooch. Ensuite on remplit le tube d'oxyde de cuivre en fils qui a été préalablement broyé au mortier sans toutefois pousser le broyage jusqu'à l'état de poudre.

On laisse couler dans ce tube 2 cc. d'eau distillée qui sont absor-

bés comme par une éponge, on introduit le tube dans le tube à combustion, on effectue le chauffage préalable dont nous avons déjà parlé, le tube est alors prêt à recevoir la substance à analyser.

A cet effet, le tube spécial à oxyde de cuivre que nous venons de décrire, retiré du tube à combustion est mis en relation par sa partie inférieure percée des cinq petits trous avec une trompe et par l'autre bout on introduit une quantité bien déterminée du liquide à analyser (1 à 10 cc.). Par le changement de couleur de l'oxyde de cuivre qui absorbe le liquide, on peut suivre la pénétra-

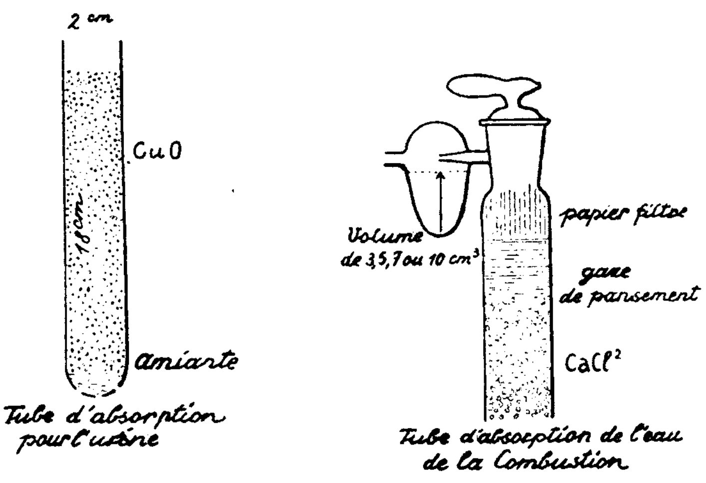


Fig. 3. — Tube devant recevoir le liquide à analyser.

Fig. 4. — Détail du tube d'absorption de l'eau.

tion de celui-ci, pénétration que l'on arrête lorsque le liquide est arrivé à 1 cm. ou 1 1/2 cm. de l'extrémité inférieure. Le tube ainsi préparé est immédiatement introduit dans le tube à combustion, et celle-ci peut être mise immédiatement en marche.

C) *Préparation des tubes à $CaCl^2$.* — Nous avons besoin de 2 tubes en U à chlorure de calcium. La branche du premier tube qui est mise en communication avec le tube à combustion présente un petit ballon dont la partie inférieure est allongée en forme de sac (*fig.* 4) et dont le volume variera de 2 à 10 cc. d'après la quantite de liquide analysé. Au moment où l'analyse commence, on enveloppe ce ballon de coton mouillé. Pendant tout le temps de la combustion on fera couler goutte à goutte sur ce coton de l'eau froide provenant d'un petit réservoir pourvu d'un robinet à gouttes. Ainsi la plus grande partie de la vapeur d'eau provenant de l'évaporation de l'eau dans le tube à combustion se condense dans ce petit ballon. Malgré cette précaution, il peut arriver, lorsque l'évaporation est trop rapide, qu'un peu de vapeur d'eau dépasse le ballon et pénètre dans le tube où se trouve le chlorure de calcium. Pour retenir cette eau le rameau en communication avec la grille est chargé de la manière suivante, de haut en bas : une couche de 2 cm. de papier filtre, une couche de gaze à pansements de 2 cm.,

et enfin le chlorure de calcium (*fig.* 4). Le papier filtre peut être remplacé après l'analyse, s'il a absorbé de l'eau.

Nous croyons utile de rappeler que le chlorure de calcium, avant usage, doit être traversé, pendant une demi-heure, par un courant de CO^2, ensuite pendant une heure par un courant d'oxygène.

D) *Préparation de l'appareil à absorption de CO^2.* — Il consiste en deux tubes en U dont le premier est rempli de chaux sodée et le deuxième : l'une des branches de chaux sodée et l'autre de $CaCl^2$. Nous croyons nécessaire de rappeler que la chaux sodée utilisée doit être un peu humide et qu'avant usage on doit faire passer dans le tube un courant d'oxygène pendant une demi-heure. Les deux tubes sont pesés avec toutes les précautions prises pour une analyse quantitative, avant et après l'analyse. La différence de poids indique la quantité de CO^2 provenant de la combustion.

Aspect général de l'appareil (*fig. 1*). — Le gazomètre à oxygène est suivi d'un premier barboteur contenant de l'acide sulfurique concentré, puis d'un second barboteur contenant de la soude concentrée, viennent ensuite : un grand tube en U à $CaCl^2$ puis la grille à analyse dans laquelle est placé le tube à combustion. Au-dessus de la partie de ce tube qui contient le bioxyde de Pb se trouve un thermomètre qui ne doit pas dépasser 180° C L'appareil se termine par les 4 tubes en U à chlorure de calcium et à chaux sodée dont nous venons de parler et enfin par un barboteur. L'appel des gaz est réalisé par une trompe à eau dont on règle le débit.

Marche générale de l'analyse. — Après avoir chargé le tube à combustion et le tube à retenue de la substance à analyser comme il a été décrit, on bouche le premier tube et on l'introduit dans la grille avec la substance à analyser tournée du côté du gazomètre et de telle manière que l'autre bout ne dépasse pas la grille de plus de 2-3 cm. On le met en liaison, d'un côté avec le gazomètre, de l'autre avec le tube de $CaCl^2$ et l'appareil d'absorption de CO^2. Ce dernier est relié au deuxième tube de $CaCl^2$, celui-ci au barboteur qui à son tour communique avec la trompe.

On contrôle la position de tous les robinets de l'appareil d'absorption de CO^2 et des tubes à $CaCl^2$; on ouvre la trompe puis le robinet du gazomètre et on fait passer un courant d'oxygène de telle façon qu'il ne passe pas plus de trois bulles par seconde.

On allume alors la grille en commençant par les deux premiers brûleurs qui correspondent à la première partie de la grande spirale d'oxyde de cuivre et ensuite les brûleurs qui correspondent à la couche d'oxyde de cuivre et toutes les couches suivantes jusqu'au bout. On a soin de régler les brûleurs qui correspondent au bioxyde de plomb et au chromate de Pb de telle façon que la température ne dépasse pas respectivement 160-180° et 250-300°.

Lorsqu'on est sûr que la couche d'oxyde de cuivre est bien chauffée on commence par abaisser les briquettes. Au fur et à mesure que l'appareil s'échauffe et que l'évaporatiou de l'eau de combustion se complète, on allume de la même manière les autres brûleurs successivement. En définitive, on doit conduire le chauffage progressivement, pour que la substance ne s'évapore que très lentement et que la combustion s'effectue de même.

Nous croyons utile de rappeler que toute faute effectuée dans ce temps de l'analyse peut compromettre le résultat.

Quand l'évaporation est complète, ce que l'on voit au petit ballon de condensation de l'eau, on prolonge encore le courant d'oxygène et la combustion pendant 40 minutes. A ce moment on arrête l'aspiration par la trompe et on augmente la vitesse du courant d'oxygène à raison de 4 bulles par seconde.

Pendant tout le temps de l'analyse on peut suivre la marche et la vitesse de la combustion à l'aide du barboteur extérieur. Lorsque l'on s'aperçoit que la combustion marche trop vite, ce qui se traduit par une augmentation du nombre des bulles daus le barboteur, il suffit de relever pour quelque temps les briquettes correspondant à la partie contenant le tube avec le liquide à analyser.

Après ce dernier temps l'analyse peut être considérée comme terminée. On ferme le gazomètre, le tube à combustion, les tubes à chaux sodée et $CaCl^2$. Les tubes à chaux sodée sont laissés au moins un quart d'heure dans la salle des balances, temps après lequel on peut les peser. On jette l'eau contenue dans le ballon sacciforme tandis que le tube à combustion et toutes les autres annexes sont prêts pour une autre analyse.

Discussion des résultats.

Nous avons déjà essayé avec Leibovitz (1) de nous rendre compte de la sensibilité de la méthode. Et comme nous l'avons déjà anuoncé à ce moment, nous avons réussi, avec des quantités de $0^{gr},2$ à $0^{gr},4$ de solutions contenant de 0,4 à 1 0/0 de carbone, à obtenir des résultats assez satisfaisants. C'est ainsi que pour des solutions de glucose, renfermant 0,42, 0,55 et 1,10 0/0 de carbone total, nous avons trouvé 0,42 et 0,44, 0,52 et 0.57, 1,12 0/0. L'appareil a été ensuite perfectionné de la façon que je viens de décrire pour l'adapter à l'usage de plus grandes quantités de liquide.

Le tableau ci-dessous donne les résultats d'un certain nombre d'expériences de contrôle sur des solutions de glucose, d'urée et d'alcool éthylique.

L'exactitude est, comme on le voit, tout à fait suffisante lorsqu'il s'agit surtout d'analyses d'urine où les variations du carbone total, comme nous l'avons déjà indiqué ailleurs (2) sont très notables.

Des analyses faites avec 1, 2, 4 et 10 cc. d'eau distillée n'ont pas donné un changement de poids du tube à chaux sodée supérieur à 1 et 2/10 mgr. de CO^2.

Enfin des analyses faites avec la même substance et la même quantité dans deux appareils différents donnent des résultats concordants et nos analyses sont toujours faites en double. Notons enfin pour terminer, que cette méthode, tout en présentant l'exactitude de l'analyse élémentaire classique est, de plus, incompara-

(1) O. Kauffmann-Cosla et J. Leibowitz. Über Kohlenstoffbestimmungen in Harn und verdünnten wässerigen Lösungen, *Biochem. Zeitschrift*, 1925, t. 153, pp. 230-232.

(2) Voir renvoi p. 1486.

Nature de la substance analysée en solution	Poids de la solution prise pour le dosage	Quantité p. 100 en poids de la substance dans la solution	Carbone p. 100 en poids dans la solution	Acide carbonique correspondant		Erreur pour 100
				théorique	trouvé	
	mgr	gr	gr	mgr	mgr	
Glucose (1)	373,7	1,05	0,42	5,75	5,8	+ 0.87
—	300,9	1,05	0,42	4,63	4,8	+ 3.7
—	311,7	2,3	0,92	10,5	10,8	+ 2.85
—	371,2	3,025	1,21	16,4	17,1	+ 4.3
Urée (2)	1 cc.	3,025	0,605	22,1	22,6	+ 2.3
—	1 —	3,025	0,605	22,1	22,5	+ 1.8
Alcool éthylique.	1 —	2,025	1,06	38,8	36,9	— 4.9
— — .	2 —	2,025	1,06	77,4	74,6	— 3.9
— — .	5 —	2,025	1,06	191,0	185,4	— 4.4
— — .	10 —	2,025	1,06	388,0	380,1	— 2.03

(1) La solution de glucose était préalablement dosée par polarimétrie et titratiou.
(2) A chaque solution j'ai ajouté des halogènes, sulfates et phosphates.

blement plus économique que ne l'est, par exemple, la méthode sulfo-chromique (1).

(Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

N° 146. — Note concernant une nouvelle jauge graduée pour la mesure des petits volumes gazeux.

par M. H. FIGOUR.

(30.6.1926.)

La plus petite jauge graduée, couramment employée pour la mesure des petits volumes gazeux, est la jauge Berthelot graduée en 1/50 de cc.

(1) Cette méthode (sulfo-chromique) vient d'être proposée à nouveau pour le dosage du carbone total (Liborio Gomez, Der Kohlenstoff-Stickstoff quotient des Blutes unter normalen und unter experimentell gesetzten pathologischen Zuständen, *Biochem Zeitschrift*, 1926, t. 167, pp. 424-432) et elle aurait donné entre les mains de son auteur d'excellents résultats. Aucun chiffre justificatif d'analyse ne vient appuyer cette affirmation, et il est pourtant de toute évidence que dans ce cas, un contrôle tout particulièrement rigoureux s'impose; les travaux de Simon, rappelés au début de cette note, et que Liborio Gomez parait ignorer, ayant montré que l'oxydation sulfo-chromique de certains composés de la série grasse, susceptibles même de se rencontrer dans l'urine, est manifestement incomplète.

La distance séparant deux divisions étant environ de 2 millimètres, on peut donc apprécier le quart de division, c'est-à-dire $0^{cc},005$.

Pour mesurer des volumes très petits, de l'ordre de $0^{cc},03$ et au-dessous, il nous a paru nécessaire de construire un autre mesureur plus sensible, afin de diminuer l'importance des erreurs relatives.

Cette nouvelle jauge est constituée par un tube capillaire, courbé en forme d'U, ouvert à ses deux extrémités (*fig.* 1). A l'une d'elles

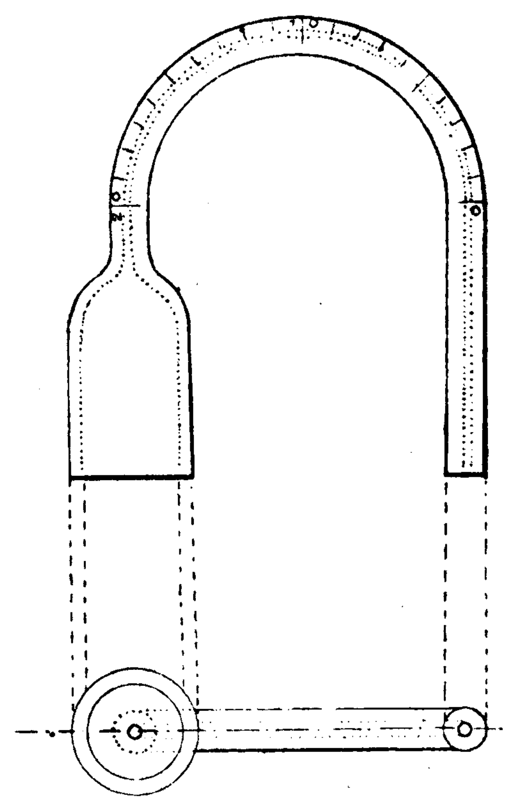


Fig. 1.

est soudée une cloche permettant l'introduction d'un entonnoir pour le transvasement des gaz. La cloche et l'extrémité libre du capillaire plongeant dans la cuve, la jauge étant pleine de mercure, on y introduit, par la cloche, le volume de gaz à mesurer. La bulle gazeuse glisse facilement dans le capillaire et vient se fixer au sommet de la jauge. On peut, en inclinant cette dernière, amener une des extrémités de la bulle au zéro de la graduation. Si des chapelets se forment lors de l'introduction du gaz, on arrive parfaitement à tout réduire en une seule bulle, en tapant légèrement sur le tube avec le doigt. La graduation est faite sur la partie courbe du capillaire.

Deux jauges ont été construites : l'une graduée de 0 à $0^{cm},20$ et l'autre de 0 à $0^{cm},04$, avec des tubes ayant respectivement $1^{mm},5$ et $0^{mm},6$ de diamètre environ.

Le centième de centimètre cube est mesuré par une longueur de 3 mm. dans la première jauge et de 11 mm. dans la seconde.

Graduation. — On ne peut se borner, pour graduer cette jauge, à promener dans le capillaire un index de mercure de volume connu. Ce dernier présente deux ménisques convexes (*fig.* 2), alors qu'une



Fig. 1. Fig. 2.

bulle gazeuse, prise entre deux colonnes de mercure, présente deux ménisques concaves (*fig.* 3). En outre, la capillarité oblige à faire les mesures sous légère dépression, puisqu'il faut amener les ménisques de séparation du gaz et du mercure au niveau de la cuve. Pour cette raison, on se contente de prendre un index de mercure de volume voisin de $0^{cc},01$; on le fait glisser dans le capillaire pour l'amener en face du 0 de la graduation. A l'aide d'une loupe, on repère sur le capillaire l'extrémité de l'index de mercure, puis on le déplace pour tracer la graduation de proche en proche.

La graduation étant faite, on s'assure, avec un iudex de mercure ou avec une bulle gazeuse, que les divisions sont bien équivalentes. Sinon, on établit un graphique de correction de la façon suivante : la jauge étant pleine de mercure, on y fait passer une bulle de gaz coïncidant exactement avec la première division. Celle-ci étant prise comme valant $\frac{10}{10}$, on fait avancer la bulle de proche en proche, en appréciant à la loupe la différence entre le volume

Graduation de la jauge	Volume de chaque division	Graduation de la jauge	Volume de chaque division
0 à 1	10/10	10 à 11	10/10
1 à 2	10/10	11 à 12	10/10
2 à 3	9/10	12 à 13	10/10
3 à 4	10/10	13 à 14	10/10
4 à 5	10/10	14 à 15	10/10
5 à 6	9/10	15 à 16	9/10
6 à 7	9/10	16 à 17	10/10
7 à 8	10/10	17 à 18	10/10
8 à 9	10/10	18 à 19	10/10
9 à 10	9/10	19 à 20	10/10

de chaque division et le volume de la bulle, l'erreur étant au plus égale à 2/10 de division.

Nous avons obtenu les chiffres suivants : (Voir tableau, p. 1494.)

En faisant la somme de tous ces volumes partiels, on obtient $\frac{195}{10}$, alors que si toutes les divisions étaient équivalentes, nous devrions avoir $\frac{200}{10}$.

Ceci étant fait, nous avons pris, avec la jauge Berthelot, un volume égal à $0^{cc},18$ qui, transvasé dans la jauge courbe, nous a donné 0,192 (chiffre lu). Ce volume de 0,192 est égal à $\frac{195}{10} - \frac{8}{10} = \frac{187}{10}$ de la première division. $\frac{1}{10}$ de la première division vaut donc $\frac{0^{cc},18}{187} = 0^{cc},000962$.

On peut alors établir le graphique de rectification.

Volumes lus	Volumes rectifiés
$0^{cc},01$	$10 \times 0,000962 = 0^{cc},0096$
0,02	$(10 + 10) \times 0,000962 = 0^{cc},0192$
0,03	$(10 + 10 + 9) \times 0,000962 = 0^{cc},0279$
etc...	

Les volumes lus sont portés en abscisses et les volumes rectifiés en ordonnées.

On voit que si l'on a commis une erreur de $0^{cc},005$ sur le volume mesuré sur la jauge Berthelot, et ceci pour un volume de $0^{cc},18$ on a comme erreur sur le 1/100 de cc. : $\frac{0,005}{18} = 0^{cc},00027$.

Ceci est négligeable, puisque l'erreur de lecture sur la jauge courbe peut être estimée à $0^{cc},002$.

La jauge de $0^{cc},04$ a été graduée de la même façon, par comparaison avec la jauge de $0^{cc},20$.

Vérification. — Pour contrôler l'exactitude de notre graphique de correction, on a pris de petits volumes v, v', v'' qu'on a transvasés dans un tube. On a ainsi obtenu un volume $V = v + v' + v''$. Ce volume V est introduit de nouveau dans la jauge. La graduation étant exacte, on doit avoir :

$$\text{Total arithmétique } v + v' + v'' = \text{Total lu.}$$

Voici les chiffres obtenus :

	Chiffres lus	Chiffres rectifiés		
v........	0,020	0,0192	Total arithmétique.....	0,01605
v'........	0,065	0,0604	Total lu rectifié........	0,01609
v''.......	0,087	0,0809	Différence.......	0,00004
		0,1605		

Emploi de la jauge courbe pour l'analyse de petits volumes gazeux. — Nous avons préparé le mélange suivant :

CO^2 44,60
C^2H^4................. .... 36,20 } = 100,00
C^2H^6.................. 19,20

L'anhydride carbonique est dosé par absorption par une solution extrêmement concentrée de potasse, l'éthylène par un réactif à base d'acide sulfurique et l'éthane par différence.

Résultats obtenus.

	CO^2	C^2H^4	C^2H^6
Composition 0/0 *du mélange initial*..	44,6	36,2	19,20
Composition 0/0 trouvée pour une prise d'essai de :			
avec la jauge de 0^{cc},20 — 0^{cc},131..............	46,6	35,1	18,3
avec la jauge de 0^{cc},20 — 0^{cc},108.........	42,6	38,9	18,5
avec la jauge de 0^{cc},20 — 0^{cc},060..............	40,0	36,7	23,3
avec la jauge de 0^{cc},04 — 0^{cc},025..............	42,3	41,1	16,6

L'analyse de ces petits volumes est extrêmement délicate. Il faut opérer dans de petits tubes à essais et avec des traces de réactifs. Il n'est guère possible de faire une analyse sur des volumes plus petits. Au-dessous de 0^{cc},005, les bulles s'aplatissent et se collent sur le verre, et tout transvasement devient irréalisable.

(Laboratoire de M. le Professeur Lebeau, 29 juin 1926.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU SAMEDI 29 MAI 1926.

Présidence de M. BATTEGAY.

R. FLATT. — *Le rôle de l'eau dans les dissolutions des électrolytes et emploi d'un thermostat approprié à cette étude.* — La cohésion des cristaux de chlorure de potassium est due à l'attraction des charges inverses des ions K· et Cl′ dans le KCl solide.

Le KCl est soluble seulement dans les solvants qui, par l'action de leurs molécules avec les ions K· et Cl′, peuvent fournir suffisamment d'énergie pour surmonter l'énergie du réseau du KCl cristallisé.

On sait que le KCl est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et passablement soluble dans les mélanges d'eau et d'alcool.

Dans la molécule de l'eau le centre des charges positives ne coïncide pas avec le centre des charges négatives. Chaque molécule d'eau possède donc un moment électrique (dipôle). Dans une solution aqueuse de KCl, les ions K· et Cl′ attirent un grand nombre de dipôles d'eau et forment les ions hydratés. Cette hydratation est accompagnée d'un dégagement d'énergie supérieure à l'énergie du réseau du KCl.

L'alcool absolu ne dissolvant pas le KCl, nous concluons que l'action des molécules de ce solvant sur les ions K· et Cl′ est nulle ou trop faible pour détruire les cristaux.

En ce qui concerne la dissolution du KCl dans un mélange d'eau et d'alcool, il se pose le problème : ce phénomène est-il dû à la seule action des molécules d'eau ou à l'action combinée des deux espèces de molécules ?

J'ai essayé de déterminer le nombre de molécules d'eau qui hydratent les ions K· et Cl′, en supposant que les molécules d'alcool n'ont aucune action sur les ions et, par conséquent, ne se trouvent pas dans la zone d'hydratation.

Cette détermination est basée sur la comparaison des contractions de volume que l'on constate quand on mélange :

1° L'eau et l'alcool,

2° L'eau et le KCl cristallisé,

3° L'eau, l'alcool et le KCl cristallisé.

Pour une solution de KCl $n/2$ dans l'alcool à 50 0/0 (en vol.) il

résulte que la quantité d'eau combinée avec les ions $K^{\cdot}$ et Cl' sous forme d'eau d'hydratation est inférieure à 7 molécules d'eau par molécule KCl, donc inférieure à 3 1/2 molécules d'eau par ion.

On en conclut que les ious $K^{\cdot}$ et Cl' n'arrivent pas à séparer des quantités notables d'eau du mélange eau-alcool pour former les ions hydratés. Puisqu'on admet d'une manière générale que le nombre de molécules du solvant qui se trouvent dans la zone d'hydratation d'un ion est bien supérieur à 3 1/2, il faut croire que la zone d'hydratation des ions $K^{\cdot}$ et Cl' contient aussi bien des molécules d'alcool que des molécules d'eau. Il n'y aurait donc pas de différence de principe entre l'action de l'eau et l'action de l'alcool vis-à-vis des ions $K^{\cdot}$ et Cl'.

Un thermostat de précision et un nouveau pycnomètre pour la détermination exacte des densités des liquides ont été décrits.

E. Banderet et G. Mangeney. — *Sur la viscosité des solutions colloïdales.* — Le coefficient de viscosité d'un liquide est augmenté par l'addition d'un colloïde. Einstein a établi (*Ann. Physik.*, t. **19**, p. 289; 1906 et t. **34**, p. 591; 1911) pour le rapport du coefficient de la solution à celui du solvant la formule :

$$\frac{n'}{n} = 1 + 2{,}5\,\varphi$$

φ est la fraction du volume occupé par le corps dissous dans la solution. Cette relation est basée sur les conditions de micelles sphériques et de faibles concentrations. Elle est indépendante du degré de dispersion et de la température.

Nous avons mesuré par la méthode de l'écoulement le rapport des viscosités de plusieurs colloïdes en variant la température entre 0° et 50°. Les solutions de soufre, d'argent et de bleu de Berlin sont, dans les limites de précision appliquée, en accord avec la formule d'Einstein au-dessus de 15°. Pour des températures voisines de 0°, le rapport augmente plus fortement :

0° .... Soufre 0,01 0/0	$\frac{n'}{n}$ =	1,15 obs.	1,00025 calc.
Bleu de Berlin $\frac{1}{100000}$ env.		1,06 obs.	1,000025 calc.

Les solutions de colloïdes organiques diffèrent beaucoup plus fortement sur toute l'échelle de température. Ainsi nous trouvons :

Hydrosol de gélatine............. 0,1 0/0.

$\frac{n'}{n}$ = 1,13 à peu près constant entre 0 et 30°

Pyridinisol d'acétate de sodium... 0,2 0/0

0°........................	$\frac{n'}{n}$ = 3,5
10	3,2
35	2,63

Il semble bien que dans ces derniers cas cette différence peut être attribuée à des effets de coagulation ou de gonflement (Smoluchowski, *Koll. Ztschr.*, t. **18**, p. 1916) ou peut être des effets électriques (Lœb, *Théorie des phénomènes colloïdaux*, p. 126) que nous n'avons pas éliminés. Nous n'avons pas encore pu donner d'explications satisfaisantes à l'augmentation du rapport de viscosité des hydrosols organiques précités au voisinage de 0°.

MM. Battegay et Bosc. — *Sur l'ortho-phénylène-thiourée.* M. Bosc expose le résultat des recherches faites sur l'ortho-phénylène-thiourée dont la constitution n'est pas définitivement établie jusqu'à présent, et pour laquelle on envisage un phénomène de tautomérie donnant aussi bien l'existence d'une modification thiolique, que celle d'une thiourée vraie. Les auteurs ont soumis le composé à des interventions salifiantes, acylantes, oxydantes et désulfurantes. Les résultats positifs qui ont été obtenus prouvent indubitablement l'existence de la forme thiolique. La modification de thiourée vraie, surtout appuyée par les modes d'obtention, n'est cependant pas exclue; elle peut être considérée comme étant en état d'équilibre avec son isomère. Cette étude a permis de préparer entre autres, l'acide benzimidazol-2-sulfonique et le benzimidazol par voie d'oxydation, et des dérivés mono- et diacylés; parmi ces derniers un dérivé dibenzoylé puissamment coloré en jaune et très stable.

M. Battegay. — *Sur l'acide J (isogamma).* — M. Battegay rappelle la particularité de l'acide J (ac. 2-amino-5-oxy-naphtalène-7-sulfonique) et de ses composés de conférer aux colorants azoïques qui en dérivent, la propriété de teindre directement les fibres végétales. L'auteur résume les considérations qui conduisent à attribuer la cause de cette particularité à la structure moléculaire spéciale de l'acide J et de ses dérivés.

MM. Kœnig et Haller (1) supposent dans cet ordre d'idées que les colorants azoïques en question possèdent la nature de dérivés de l'amphinaphtoquinone. Les atomes de C quinoïdes y disposeraient de liaisons affinitaires plus puissantes et plus actives que celles émanant des colorants azoïques correspondants isomères et obtenus p. ex. avec l'acide γ (2-amino-8-oxy-naphtalène-7-sulfonique) ou d'autres acides amidonaphtolsulfoniques.

M. Woroshtzow (2) émet une hypothèse plus générale. Elle concerne tous les colorants azoïques naphtaléniques doués de la faculté de s'unir en teinture directe à la fibre végétale : Cette faculté serait fonction de la substitution appropriée des différentes « positions naphtoquinoïdes » possibles.

Il résulte toutefois d'expériences faites par l'auteur en collaboration avec M. A. Wolff que d'une part le colorant paraoxyazoïque (3) de l'acide J teint énergiquement le coton quoiqu'il ne

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1921, t. **101**, p. 38.
(2) *Rev. gén. mat. col.*, 1924, p. 34.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 1482.

NO^2 — SO^3Na

NO^2 —N=N— OH

NH^2

puisse être dérivé de l'amphinaphtoquinone, et que d'autre part les propriétés tinctoriales de certaines cétohydrazones (1) de l'hydrazine de l'acide J ne cadrent pas avec la seconde hypothèse.

Ces dernières, comme par exemple la combinaison obtenue avec la phénanthrènequinone

SO^3Ca 1/2 —NH-N=C O=C OH

SO^3Ca 1/2— —N=N— HO— OH

teignent également très fortement le coton et il n'y a cependant pas moyen de les mettre en rapport avec une des 6 naphtoquinones théoriquement possibles.

Les deux hypothèses ne peuvent par conséquent pas suffire pour epxliquer les faits expérimentaux.

Dans leurs expériences, les mêmes auteurs mettent en évidence l'influence du groupe aminogène. Son emplacement dans la molécule de l'acide J semble essentiel et indispensable pour lui permettre d'entrer en jeu avec les autres groupements de la molécule et de créer les propriétés tinctoriales particulières. L'influence spécifique du groupe NH^2 ne peut cependant être mise sur le compte de sa nature basique. La littérature des brevets en donne de nombreuses preuves par la description de colorants dérivés de l'acide J où le groupe NH^2 est acylé par les radicaux les plus variés.

M. Battegay en collaboration avec M. Mésanguy a préparé et analysé toute une gamme de colorants monazoïques acylés de ce genre, pour établir comparativement leur puissante affinité pour la cellulose en général et plus particulièrement l'influence remarquable des radicaux de l'ac. carbonique (uréthanes, urées) benzoïque et phtalique.

(1) *Chimie et Industrie*, 1923, vol. 10 déc.

Dans le même ordre d'idées MM. Battegay et Zeller ont étudié les produits industriels : le rouge benzo lumière 8 BL (1) et le rouge chlorantine solide 7 BL qui dérivent les deux de l'acide J et donnent des nuances tellement ressemblantes qu'on peut les confondre. Le rouge chlorantine est cependant doué d'une plus grande affinité pour la cellulose. Elle se manifeste nettement à la teinture par un bien meilleur épuisement des bains.

L'étude analytique a confirmé la constitution assignée jusqu'à présent au rouge benzo (I) et a précisé celle du rouge chlorantine solide (II). Elle a donné, en outre, l'occasion d'identifier les dérivés de l'ac. aminobenzoyl J :

OH
SO^3Na—C_6H_4—N=N—C_6H_4—N=N—$C_{10}H_4$(SO^3Na)—NH-COC^6H^5
(I)

OH
SO^3Na—C_6H_4—N=N—C_6H_4—N=N—$C_{10}H_4$(SO^3Na)—NH-CO—C_6H_4—NH-$COCH^3$
(II)

L'affinité supérieure du rouge chlorantine solide ne peut provenir que du radical NH.$COCH^3$ fixé en méta dans le groupe benzoyle de la fonction NH^2 de l'acide J. Il modifie le degré de solubilité et de ce fait sans doute aussi celui de dispersion du colorant.

M. Volmar. — *Photolyse et photocatalyse des alcools.* — Si on essaye d'appliquer à la photolyse des alcools, signalée par MM. D. Berthelot et Gaudechon, la loi d'équivalence photochimique, on trouve comme longueur d'onde nécessaire à sa production $A = 0,105$, résultat d'accord avec celui obtenu par M. V. Henri au cours de ses recherches sur les spectres d'absorption des alcools. — *La radiation capable de photolyser les alcools appartient donc à une région du spectre qui n'est pas pratiquement utilisable, elle n'existe pas dans le rayonnement émis par les sources usuelles d'ultra-violet, ce n'est donc pas elle qui provoque la décomposition signalée par* MM. D. Berthelot et Gaudechon *qui, par suite, n'est pas une véritable photolyse.*

En exposant aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure en quartz type Silica pendant des temps courts variant de 30 minutes à 1 heure, des solutions aqueuses à 1 0/0 d'alcools primaires (éthylique, propylique, butylique), secondaires (isopropylique, isobutylique) et tertiaire (triméthylcarbinol), on constate qu'au début de la photolyse l'hydrogène prédomine dans le gaz dégagé, le mélange s'enrichissant ensuite en oxyde de carbone; on peut également caractériser dans la solution la formation constante d'aldéhyde ou de cétone. En additionnant les solutions exposées d'une substance capable de fixer l'aldéhyde ou la cétone, par exemple de $0^{cm},5$ de solution concentrée de bisulfite de sodium (ou

1. *Coulour Index*, n° 278, p. 65.

d'ammoniac), le dégagement gazeux devient environ trois fois plus faible et ne renferme presque pas d'oxyde de carbone; la solution bisulfique renferme l'aldéhyde ou la cétone formée :

1° *La décomposition photochimique des alcools n'est donc pas une photolyse, mais une catalyse en tous points comparable à celle obtenue, en présence de métaux réduits, par* MM. Sabatier et Senderens.

$$R\text{-}CH^2OH = RCHO + H^2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\! CHOH = R\text{-}CO\text{-}R' + H^2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\! C(OH)\text{-}R'' = R\text{-}CO\text{-}R' + \frac{1}{2} R''\text{-}R'' + \frac{1}{2} H^2$$

On peut calculer, pour les divers alcools, la longueur d'onde de la radiation susceptible de provoquer cette déshydrogénation, en remarquant que le passage du carbonyle $>C=O$ au groupe $>C-O-$ est accompagné d'une absorption d'énergie de 88.000 calories, correspondant à la rupture de 2 valences. *Les chiffres trouvés sont voisins de 0,19 et correspondent à la limite du rayonnement des sources usuelles*;

2° L'aldéhyde ou la cétone produite se photolyse ensuite avec mise en liberté d'oxyde de carbone.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 2 JUIN 1926.

Présidence de M. VOLMAR.

O. KAUFFMANN-COSLA. — *Dosage du carbone total dans les solutions organiques diluées, applications à l'urine, au sang et autres liquides de l'organisme.* — La méthode consiste en une adaptation de l'analyse élémentaire au dosage de C dans des solutions très diluées (0,2-1 0/0 C). On a recours à un tube en verre d'iéna de 20 cm. de long, 1 cm. de diamètre, dont le fond est percé de cinq petits orifices et qui est rempli d'oxyde de cuivre en fils broyé. Ce tube absorbe le liquide à analyser comme une éponge. C'est grâce à lui que la combustion et l'évaporation sont lentes et progressives. Le tube à combustion est chargé comme pour l'analyse d'une substance organique contenant des halogènes phosphore et soufre.

La vapeur d'eau provenant de la combustion est condensée dans un ballon sacciforme dont est pourvu le tube à $CaCl^2$, tandis que l'acide carbonique est absorbé par les deux tubes suivants contenant la chaux sodée.

M. Rollet. — *Sur deux méthodes de dosage du nickel.* Etude de la réaction colorée signalée par Feigl (*D. ch. G.*, 1924) et obtenue en oxydant à chaud la nickel-diméthylglyoxime par le bioxyde de plomb en milieu alcalin. Dès qu'il s'agit de traces de nickel, cette réaction devient très incertaine.

L'auteur signale que l'emploi comme oxydant du mélange brome et ammoniaque donne à froid une coloration qui diffère très légèrement de celle obtenue avec PbO^2. Cette nouvelle façon d'opérer donne une réaction qualitative qui offre une grande garantie de certitude pour des traces infimes de nickel et une sensibilité remarquable permettant de déceler le millionième de gramme.

Appliquée au dosage colorimétrique, cette réaction moyennant quelques précautions a donné de bons résultats dans le cas d'aciers ou nickel et de sels de cobalt impurs.

L'auteur signale en outre la possibilité de doser volumétriquement le nickel après l'avoir précipité avec la diméthylglyoxime. Le précipité est redissous dans l'acide titré et l'excès d'acide est déterminé par un titrage en retour avec une solution alcaline. Le virage est indiqué par la reprécipitation de nickel, qui ne se produit qu'en milieu neutre ou alcalin, dans le cas d'un mélange donné d'eau, d'alcool et d'éther.

Cette méthode de dosage est rapide.

MM. Rollet et Dreyfuss ont constaté qu'en électrolysant avec un courant alternatif (50 périodes) une solution acide d'un sel de nickel contenant des traces de manganèse, ce dernier précipite sous forme de MnO^2.

L'abaissement de la température favorise cette réaction.

Le radical acide du sel n'intervient pas; par contre le phénomène ne se produit avec aucun métal autre que le nickel.

Les auteurs ont appliqué cette réaction à la purification des sels de nickel contenant du manganèse. Aucun corps étranger n'est ainsi introduit dans le sel. La précipitation du manganèse est complète.

MM. L. Hackspill et Alb. Sigot présentent un *nouvel appareil continu et complètement automatique pour la distillation du mercure dans le vide.* — Toute addition de mercure détermine le passage du courant électrique dans l'appareil de chauffage et par suite la distillation du mercure. Ce courant est coupé lorsque le mercure à distiller est épuisé.

Si de brusques variations de la pression atmosphérique risquent de mettre l'appareil en danger, le courant est également coupé automatiquement et la distillation interrompue.

La quantité de mercure immobilisée est très faible, 200 cc. environ et ce nettoyage peut se faire sans aucune manipulation ni démontage par le simple feu d'un robinet.

Enfin cet appareil est à grand débit, 60 kgr. de Hg peuvent être distillés en 24 h. par exemple avec un courant de chauffage de 4 amp. dans 110 v.

E. Cornec et J. Dickely. — *Etude sur le perchlorate de sodium.* — Le Freeth (1924) a indiqué 50°,8 comme température de transition

entre ClO^4NaH^2O et ClO^4Na ; on a trouvé 52°,75 par diverses méthodes (thermométrique, optique, solubilité, densité). On a mesuré la solubilité de l'hydrate de 0° à la température de transition (équilibres stables) et celle du sel anhydre de 100° à la température de transition (équilibres stables) et de cette température à 15° (équilibres instables).

2° Dans le système ternaire : H^2O-ClNa-ClO^4Na il n'y a ni cristaux mixtes ni sel double : la surface de cristallisation a été déterminée de 100° à 0°, trois nappes correspondent à ClNa ; ClO^4Na ; ClO^4NaH^2O.

On a étudié l'abaissement de la température de transition par addition, dans des ordres variables, de ClNa, NO^3Na, ClO^4K. On a trouvé ainsi sept points de transition ; le plus bas (44°,0) correspond à l'équilibre d'une solution avec cinq phases solides : ClO^4Na ; ClO^4NaH^2O ; ClO^4K ; ClNa ; NO^3Na.

E. Cornec et H. Hering. — *Equilibres entre l'eau, les nitrates et les perchlorates de sodium et de potassium.* — Ces équilibres ont été étudiés à 100° et à 25°. A 100°, il n'intervient pas de phases solides autres que les quatre sels simples anhydres. Il y a deux solutions saturées de trois sels, l'une de ClO^4K-NO^3Na-ClO^4Na, l'autre de ClO^4K-NO^3Na-NO^3K ; toutes deux sont congruentes et il y a, par suite, une solution saturée de ClO^4K et de NO^3Na, qui peut être préparée uniquement avec de l'eau et ces deux sels (solution constante).

A 25° les phénomènes sont analogues, mais le perchlorure de sodium est sous forme de monohydrate. Le refroidissement de 100° à 25° de chaque solution constante (cinq solutions saturées de deux sels, deux solutions saturées de trois sels) donne un mélange des sels qui la saturent.

L'étude microscopique montre qu'il existe, à toutes les températures intermédiaires, une solution constante saturée de ClO^4K et de NO^3Na. Le système H^2O-NO^3Na-ClO^4K est un véritable système ternaire dont l'étude détaillée, en vue de la purification du nitrate de sodium souillé de perchlorate de potassium, peut se faire comme dans le cas de deux sels homoioniques.

M. P. Th. Muller présente une démonstration simplifiée de *la loi de déplacement de l'équilibre*.

La constante K de la loi de l'action de masse, à pression constante, est une fraction dont le numérateur et le dénominateur sont constitués par les facteurs qui représentent les pressions partielles des corps réagissants. Cette constante est unie à la chaleur q de la réaction réversible par une formule contenant la dérivée de K par rapport à la température.

Au lieu de considérer cette dérivée qui porte donc sur l'ensemble des facteurs de K, M. Muller montre que l'on peut raisonner séparément sur chacun des facteurs, c'est-à-dire sur chacune des pressions partielles ; en appliquant chaque fois la formule de Clapeyron lors de la naissance ou lors de la disparition d'un volume gazeux (à pression et température constantes) on obtient très facilement la

relation entre q et K, c'est-à-dire la formule du déplacement de l'équilibre isotherme, à pression constante.

On sait d'ailleurs qu'il est aisé de passer de la formule à pression constante à celle à volume constant.

MM. Volmar et Samdahl. — *L'huile de Kirondro.* — Continuant leur étude chimique des fruits de Kirondro (*Perriera Madagascariensis*, Courchet; Simarubacées) les auteurs en ont retiré, soit par épuisement direct de graines à l'éther de pétrole, soit en reprenant par l'eau l'extrait obtenu par épuisement à l'alcool on Sohxlet et évaporation du dissolvant, et purifiant ensuite le produit obtenu par redissolution dans l'éther de pétrole bouillant, 13,8 0/0 d'une huile jaune brunâtre sans odeur ni saveur caractéristiques et présentant une légère fluorescence verdâtre.

Poids spécifique par rapport à l'eau à 15°	0.9288
$n_D^{15°}$	1.4733
Indice de réfraction Zeiss, à 25°	65.8
— d'acide	56.45
— de saponification	200.35
— d'iode	94.06
— d'acétyle	0
— d'acides volatils solubles (Leffmann-Beam).	2.59
— d'acides volatils insolubles (—).	0.49

Sa composition tirée de nos diverses analyses, est la suivante :

Matières insaponifiables (phytostérines)		0.7 0/0
Acides gras non volatils		94.7
Acide palmitique	16.5 0/0	
— oléique	58.1	
— linoléique	18.8	

Les auteurs ont pu également retirer du péricarpe des fruits du Kirondro une très faible quantité d'une huile peu colorée, différente de la précédente. $N_D^{15} = 1{,}4265$.

MM. Volmar et Samdahl. — *Dosage de l'acide oléique et de l'acide linoléique contenus dans une huile. Détermination de son indice de brome.* — On utilise en général, pour doser l'acide oléique et l'acide linoléique contenus dans une huile ne renfermant que ces deux acides non saturés, la méthode de Bénédikt-Ulzer, basée sur la détermination de l'indice d'iode. En l'appliquant à l'huile de Kirondro, les auteurs ont trouvé :

	Indice d'iode	122.95
D'où :	Acide linoléique	36.18 0/0
	— oléique	63.82

En dosant au contraire dans la même huile l'acide linoléique sui-

vaut les indications de Eibner et Muggenthaler, et de Kling, par transformation en tétrabromure cristallisé, très peu soluble dans l'éther de pétrole, et pesée de ce composé, on trouve :

Acide linoléique...............	23.62 0/0
— oléique (par différence)...	73.38

La notable différence entre les chiffres donnés par les deux méthodes ne pouvant être attribuée à la faible quantité de tétrabromure de l'acide linoléique restée en solution dans l'éther de pétrole, les auteurs se sont proposé de doser dans la même huile l'acide oléique et l'acide linoléique, en appliquant aux indices de brome une formule analogue à celle de Bénédikt-Ulzer, et, dans ce but, ils ont mis au point une méthode simple et rapide de détermination de cet indice.

$0^{cm},5$ environ du mélange d'acides non saturés, dissous dans 15 cm. d'éther sec et refroidi à -10° sont additionnés de brome goutte à goutte jusqu'à coloration jaune persistante ; après 2 heures de repos à -10°, on élimine l'excès de brome par lavage à l'hyposulfite de sodium, puis à l'eau ; on décante la solution éthérée et évapore l'éther au bain-marie. Le résidu est redissous dans l'alcool à 95° et le volume complété à 100 cc. On en prélève 20 cc., ajoute 5 cc. de potasse aqueuse à 60 0/0 et chauffe 5 heures au bain-marie au réfrigérant à reflux ; après refroidissement, on ajoute 30 cc. d'eau, 4 cc. d'acide nitrique pur et on dose le brome par la méthode Charpentier-Volhard.

En rapportant le résultat à 100 gr. d'acide gras, on obtient pour l'huile de Kirondro :

I_{Br} 70.68

Si x et y sont les proportions d'acide oléique et d'acide linoléique contenues dans 100 parties du mélange, i_1 et i_2 les indices de brome des acides purs, on a :

$$x + y = 100$$

$$\frac{x i_1}{100} + \frac{y i_2}{100} = I_{Br}.$$

D'où :

Acide linoléique	24.46 0/0
— oléique	75.54

Ces résultats sont d'accord avec ceux obtenus par le titrage direct de l'acide linoléique. La méthode à l'indice d'iode donne donc des chiffres beaucoup trop faibles, très différents de la composition réelle du mélange. De nombreux cas analogues se rencontrent dans l'analyse de diverses huiles, sans toutefois que les auteurs se soient toujours aperçus de cette discordance.

Nous nous proposons d'étendre l'application de notre méthode qui constitue un procédé rapide et exact de détermination de l'indice de brome.

P. Groh et A. Neumeister. — *Dosage des chlorates et perchlorates.* — On a mis au point une méthode qui permet de doser les perchlorates et les chlorates en présence de nombreuses substances : chlorure, iodure, iodate, nitrate, borate, sulfate, sodium, potassium, magnésium, calcium. Ce problème se pose dans l'industrie chilienne du nitrate de soude, car toutes les substances indiquées existent dans les minerais et elles s'accumulent généralement dans les eaux vieilles qui en contiennent souvent des doses massives. Il était important de ne pas doser, comme on le fait souvent, sous le nom de perchlorate la somme perchlorate, chlorate, iodate. Le point de départ a été la méthode précédemment indiquée pour le dosage des perchlorates en présence de nitrates (P. Groh, *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 367 ; 1926).

Principe. — 1° On réduit, en solution nitrique, les iodates en iodures, sans toucher aux chlorates, par IK puis SO^3Na^2 jusqu'à décoloration. 2° On précipite les chlorures et iodures à l'état de sels d'argent. 3° On se débarrasse de l'excès de NO^3Ag par SCNK en présence de $(SO^4)^3Fe^2$. 4°. Dans le filtrat, on réduit les chlorates en chlorures par SO^2 et on dose suivant Volhard. 5°. On évapore le filtrat neutralisé ; le résidu sec contenant les perchlorates est calciné avec de l'oxalate de soude anhydre et l'on dose les chlorures formés.

SÉANCE DU 4 JUIN 1926.

Présidence de M. Battegay.

M. le professeur Urbain, membre de l'Institut, a fait, dans le grand amphithéâtre de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse, une très intéressante conférence sur :

La définition actuelle de l'élément chimique.

Le texte en paraîtra daus un prochain numéro du *Bulletin.*

SÉANCE DU 29 JUIN 1926.

Présidence de M. Volmar.

M. A. Lepape, chef de laboratoire à l'Institut d'hydrologie et de climatologie du Collège de France, a fait une très intéressante conférence sur :

La structure et les dimensions des molécules organiques d'après l'analyse cristalline par les rayons X.

Le texte en paraîtra dans un prochain numéro du *Bulletin.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 147. — Sur l'adsorption des chlorures alcalins dans les solutions aqueuses par le charbon activé; par N. ZELINSKY et A. BALANDINE.

(8.8.1926.)

1° On sait que le charbon activé exerce un moindre pouvoir adsorbant sur les molécules des chlorures alcalins que sur les chlorures des autres métaux. Néanmoins l'intérêt se présente de savoir dans quel ordre se rangent ces sels, qui sont des composés très simples, d'après le degré de leur adsorption à concentrations diverses, afin de pouvoir comparer avec l'expérience les nombreuses théories qui ont été proposées pour expliquer le phénomène de l'adsorption.

M. N. Schilow (1) qui s'est occupé de l'adsorption des chlorures par le charbon activé à une seule concentration ($n/40$) n'a pas réussi à obtenir un ordre nettement régulier dans le cas particulier des chlorures alcalins. Il a trouvé que les sels :

	RbCl <	LiCl <	NaCl <	CsCl <	KCl <	HCl
adsorbent :	4,2 0/0	4,6 0/0	6,0 0/0	6,2 0/0	7,0 0/0	35,9 0/0

de la concentration initiale.

2° *Exécution des expériences.* — Une série de solutions de chlorures de césium, de rubidium, de potassium, de sodium, de lithium, d'acide chlorhydrique a été préparée qui correspondaient approximativement aux concentrations de 1/10, 1/20, 1/40, 1/80, 1/160 N.

Comme flacons de réaction nous avons employé des flacons bouchés à l'émeri de 50 cc. à large ouverture, où nous avons placé 25 cc. de la solution étudiée et 2 gr. (exactement) de charbon.

Le charbon était de bouleau, pilé très fin, activé dans notre laboratoire, en petits morceaux à peu près de 2 mm. en arête, traité par l'acide chlorhydrique, ensuite lavé à l'eau distillée, jusqu'à disparition complète des ions chlore. Avant chaque essai le charbon fut chauffé pendant 2 heures à 200°, ensuite il fut refroidi dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique. Avant la dessiccation, le charbon se trouvait dans un état d'équilibre avec la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Son activité, déterminée à l'aide de la benzine légère, et la quantité des cendres sont indiquées plus loin.

Les flacons furent secoués et furent laissés pendant une nuit; après 15 heures parallèlement nous avons titré le chlore dans 10 cc. de la solution avant l'adsorption et après l'adsorption avec une solution $n/40$ d'azotate d'argent et du sulfocyanure d'ammonium

(1) N. Schilow, *Zeit. physik Ch.*, 1922, t. **100**, p. 425.

d'après Volhard. La solution après l'adsorption était prise avec une pipette. L'indicateur était ajouté à la prise d'essai avant d'y ajouter l'azotate d'argent. Les expériences étaient exécutées à la température moyenne de 16-18°. Les solutions étudiées ont été préparées chaque fois de nouveau.

3° Les essais que nous avons effectués montrent que d'après leur adsorption les sels se placent dans l'ordre suivant :

$$HCl > LiCl > NaCl < KCl < RbCl < CsCl\ldots \qquad (I)$$

ce qu'on peut voir d'après les tableaux ci-dessous, où la concentration est donnée en centimètres cubes d'une solution $n/10$ (plus exactement : $0{,}02581\,n$) de sulfocyanure d'ammonium qui correspondent à 10 cc. de la solution étudiée [les chiffres représentent les données directes de l'expérience (1)] :

N° de l'exp.	C_0 concentration initiale	C concentration finale	x adsorbé	0/0 adsorbé de la conc. initiale	x calculé
	HCl, charbon (III, activité 28,9 0/0, cendres 0,18 0/0).				
1	47,00	40,20	6,80	14,5	6,95
2	**23,00**	18,05	5,40	23,5	5,49
3	11,75	7,45	4,30	**36,6**	4,23
4	5,85	2,50	3,35	**57,3**	3,07
5	2,80	0,70	2,10	75,0	2,11
	RbCl.				
6	37,50	36,90	1,20	3,2	
7	18,70	17,90	0,80	4,3	
8	9,25	8,50	0,75	**8,1**	
9	4,70	4,00	0,70	14,9	
10	2,30	1,90	0,40	17,4	
	LiCl.				
11	42,45	41,25	1,20	2,8	
12	21,2	20,35	0,85	4,0	
13	10,32	9,52	0,8	**7,7**	
14	5,1	4,55	0,55	10,8	
15	2,5	2,10	0,4	16,0	
	NaCl.				
16	**9,75**	9.15	0,6	**6.2**	
17	4,9	4,4	0.5	10.2	
18	2,45	2,05	0.4	16.2	
19	1,2	0,85	0,35	29,2	
20	0,6	0,4	0.2	33,4	

(1) Les chiffres en caractères gras correspondent à l'adsorption de solutions de concentrations à peu près $n/10$.

En regardant ce tableau on constate que l'acide chlorhydrique est adsorbé à un plus haut degré que les autres sels, après viennent les chlorures de rubidium et de lithium et au plus faible degré le chlorure de sodium. Cela se rapporte aux 5 concentrations étudiées. Les concentrations du chlorure de sodium étaient plus faibles qu'à l'ordinaire, mais même pour des solutions si étendues la loi d'adsorption reste la même.

Le charbon employé pour ces essais fut recueilli et lavé à l'eau jusqu'à complète disparition des ions chlore, et ensuite lavé à l'eau encore pendant deux jours. Avec le charbon lavé dans des conditions semblables aux précédentes nous avons exécuté les essais suivants :

N°	C_0	C	x	0/0	x calculé
		NaCl, charbon (III, après le lavage et dessiccation à 200°).			
21	39,3	38,65	0,65	1,6	0,67
22	19,7	19,1	0,6	3,0	0,57
23	9,85	9,35	0,5	5,1	0,49
24	4,95	4,55	0,4	8,1	0,41
25	2,45	2,10	0,35	14,3	0,35
		KCl.			
26	39,10	38,45	(0,65)	(1,7)	
27	19,55	18,90	0,65	3,3	
28	9,75	9,15	0,6	6,2	
29	4,85	4,4	0,45	9,3	
30	2,40	2,0	0,40	16,7	
		CsCl.			
31	19,15	18,1	1,05	5,5	
32	9,60	8,75	0,85	8,9	
33	4,70	4,0	0,70	14,9	
34	2,30	1,80	0,50	21,7	
35	1,20	0,85	0,35	29,2	

On voit d'après l'expérience de contrôle avec l'adsorption du chlorure de sodium que le charbon a un peu diminué son pouvoir adsorbant après la première adsorption et le lavage suivant (la différence entre la quantité adsorbée dans les expériences n° 16-20

et n° 21-25 est de 0^{cc},1). Néanmoins l'ordre est tout à fait clair :

$$NaCl < KCl < CsCl$$

Bien que le pouvoir adsorbant du charbon ait diminué, le chlorure de césium est tout de même adsorbé à un plus haut degré que le chlorure de rubidium dans les essais précédents.

Les essais sur l'adsorption avec des échantillons d'un autre charbon (II) prouvent la position réciproque du chlorure de potassium et du chlorure de rubidium :

N°	C_0	C	x	0/0
RbCl, charbon (II, activité 23 0/0, cendres 0,26 0/0, lavé à HCl et HF).				
36	38,95	37,70	1,25	3,2
37	19,30	18,35	0,95	4,9
38	9,65	8,75	0,90	9,3
39	4,8	4,0	0,80	16,6
40	2,2	1,8	0,40	18,2
KCl				
41	40,05	39,20	0,85	2,1
42	20,05	19,35	0,70	3,5
43	9,9	9,2	0,70	7,1
44	5,0	4,5	0,50	10,0
45	2,5	2,0	0,50	20,0

Bien que les quantités absolues de l'adsorption soient un peu différentes des précédentes, on peut voir que le chlorure de potassium est moins adsorbé que le chlorure de rubidium.

L'essai de contrôle sur le chlorure de sodium avec cette espèce de charbon a donné un résultat si minime qu'il est resté inaperçu par l'analyse. Ainsi nous obtenons l'ordre suivant :

$$NaCl < KCl < RbCl$$

La place de l'acide chlorhydrique est confirmée par des essais avec un autre charbon (I). Ce charbon se distinguait des autres échantillons par sa grosseur; il avait l'apparence de cubes à peu près de 7 mm., pesant chacun 0^{gr},035 environ.

N°	C_0	C	x	0/0
		HCl, charbon (I, activité 42,7 0/0).		
46	40,8	34,55	6,25	15,3
47	20,5	15,0	5,5	26,9
48	10,2	5,2	5,0	49,0
49	5,05	1,5	3,55	70,4
50	2,55	0,4	2,15	84,4
		RbCl.		
51	38,7	37,95	0,75	1,9
52	19,05	18,60	0,45	2,4
53	9,45	9,05	0,40	4,2
54	4,55	4,15	0,40	8,8
55	2,15	1,85	0,30	14,0
		NaCl.		
56	17,7	17,45	0,25	1,2

D'où l'on obtient :

$$NaCl < RbCl < HCl$$

De telle façon que, pour ce charbon, les différents termes de cette série se trouvent situés dans le même ordre que pour les autres charbons. L'acide chlorhydrique se manifeste par une adsorption maxima, ce qui est d'accord avec les expériences de M. Schilow, et cette adsorption est de beaucoup supérieure à celle des autres chlorures alcalins.

Avec ces essais l'expression (I) semble être vérifiée.

4° Pour pouvoir les comparer, puisque les concentrations initiales étaient un peu différentes, les résultats des essais n° 1-35 sont représentés par les figures I et II. Nous obtenons ces figures en portant les logarithmes des concentrations finales en abscisses (log c) et les logarithmes de la quantité adsorbée des sels (log x) en ordonnées.

Deux figures sont tracées pour faciliter l'examen en raison de ce que les points se placent trop près l'un de l'autre.

La simple formule de l'isotherme d'adsorption de Freundlich (1) :

$$x = a \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

permet de représenter assez suffisamment les résultats. Pour montrer le degré d'exactitude avec lequel cette formule coordonne nos résultats, nous donnons le calcul de la quantité adsorbée de

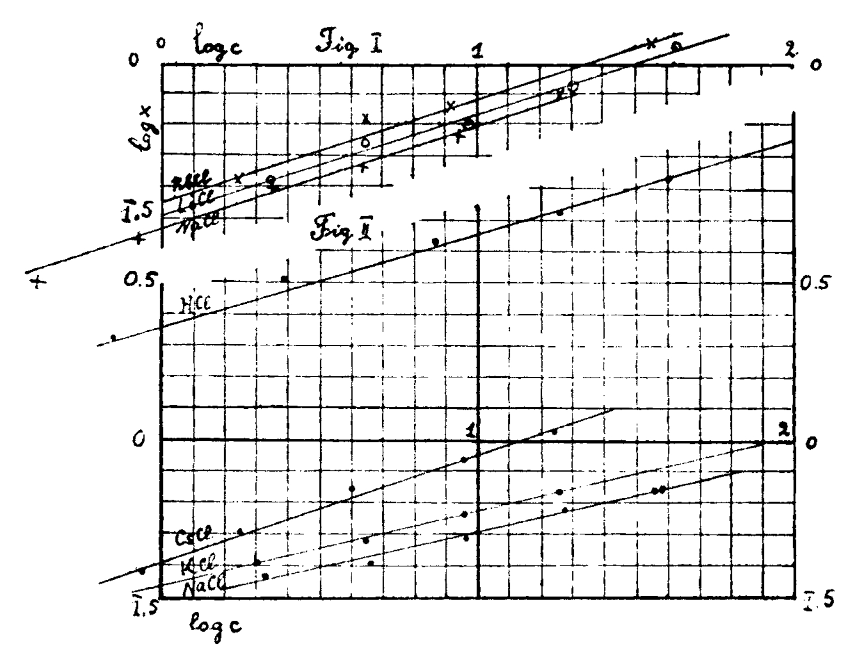
(1) Freundlich, *Kapillarchemie*, 1921.

l'acide chlorhydrique (qui l'est au plus haut degré) et du chlorure de sodium (qui l'est au moindre degré) avec la valeur de a et $\frac{1}{p}$:

NaCl................. $\log a = \bar{1},47$; $\frac{1}{p} = 0,224$

HCl .... $\log a = 0,37$; $\frac{1}{p} = 0,294$

qui sont obtenus graphiquement (voir exp. nº 1-5 et nº 21-25).



5º Quant à l'adsorptiou du chlorure de rubidium, nous avons obtenu des résultats pour 3 séries d'essais sur 3 charbons différents : Nos 6-10, 36-40, 51-55. Il est intéressant de comparer à ces essais un essai sur un charbon fort actif :

Nº	C_0	C	x	0/0
RbCl, charbon (IV, activité 53,5 0/0).				
57	18,85	17,80	1,05	5,58
58	9,15	8,30	0,85	9,30
59	4,65	3,95	0,70	15,1
60	2,1	1,75	0,35	16,7
61	1,1	0,80	0,3	27,3

Ce tableau montre qu'il n'y a aucune différence importante dans l'adsorption par ce charbon et les charbons II et III. Mais on remarque distinctement une grande différence dans l'adsorption du chlorure du rubidium par les charbons I et IV.

L'influence de la grosseur des morceaux de charbon est démontrée dans les expériences nos 62-64, où le charbon I est presque réduit en poudre :

N°	C_0	C	x	0/0
		RbCl, charbon (1, presque poudre).		
62	19,1	18,2	0,9	4,7
63	8,45	7,8	0,65	7,6
64	4,45	3,85	0,6	13,5

En ce qui concerne l'adsorption par le charbon complètement privé, même de traces d'eau, l'expérience suivante a été effectuée avec le charbon III.

On a calciné une quantité déterminée (2,0044 gr.) de charbon dans un creuset de nickel fermé, jusqu'au rouge sombre et la perte de poids fut appréciée (0.7595 gr.). Considérant cette perte nous prenions pour la calcination une quantité de charbon correspondant exactement à 2 grammes après la calcination ; la calcination avant chaque expérience s'effectuait pendant 10 minutes et ensuite le charbon restait dans le creuset fermé pendant 1 minute, et à l'état chaud était jeté dans la solution étudiée :

N°	C_0	C	x	0/0
		HCl, charbon (III, calciné).		
65	47,00	40,65	6,35	13,6
66	23,40	18,15	5,25	22,2
67	11,65	7,20	4,45	38,1
68	5,75	2,50	3,25	55,7
69	2,55	1,85	1,7	66,7

Les résultats sont d'accord avec les résultats des expériences nos 1-5.

Il est intéressant d'examiner l'influence de l'anion du sel sur l'adsorption. L'iodure de lithium, possédant un anion plus lourd, a

été pris pour cette expérience; il a donné une valeur pour l'adsorption plus grande que le chlorure de lithium :

N°	C_0	C	x	0/0
		LiI, charbon (III).		
70	40,0	36,2	3,8	9,5
71	20,0	17,3	2,7	13,5
72	10,0	7,85	2,17	**21,5**
73	5,0	3,4	1,6	32,0
74	2,45	1,4	1,05	42,8

L'expérience n° 72 se trouve d'accord avec les résultats de M. Schilow concernant l'adsorption des iodures. Dans ce cas il a obtenu un ordre de cations identique avec celui que nous avons observé pour les chlorures (pour les solutions de concentration $n/10$) :

20,7 0/0 17,7 0/0 20,1 0/0 21,6 0/0 22,1 0/0
III > LiI > NaI < KI < RbI < CsI

Les expériences que nous venons de communiquer montrent avec évidence que le pouvoir d'absorption des sels par le charbon activé ne correspond pas directement au degré de son activité.

A cet égard les charbons activés agissent différemment sur les molécules dissoutes dans l'eau, que sur les molécules des gaz.

(Laboratoire de chimie organique de la 1re Université à Moscou).

N° 148. — Propriétés des complexes molybdo-maliques. II. Action des bases; par M. E. DARMOIS.

(29.9.1926.)

Dans un mémoire précédent (1), nous avons étudié l'action des acides sur le dimolybdomalate d'Am dextrogyre, choisi comme type des complexes présentant un p_H de stabilité maximum. Nous avons obtenu, principalement à l'aide de mesures polarimétriques, des résultats assez généraux. L'action des bases sur le même produit peut être étudiée par les mêmes procédés; elle se distingue toutefois de l'action des acides en ce qu'elle ne semble pas spécifique de la base; en première approximation, toutes les bases employées en quantité équivalente donnent des résultats analogues. Aussi les résultats obtenus présentent-ils un moindre intérêt au point de vue physico-chimique; ils confirment toutefois, comme nous le verrons, les résultats déjà acquis au sujet de la chimie de l'acide molybdique et permettant d'expliquer complètement les singularités observées autrefois par Gernez.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 621 et 723.

Action de l'ammoniaque sur le dimolybdomalate d'Am. — Nous avons déjà indiqué précédemment que, si on ajoute plus de 2 molécules de NH^3 au mélange $2MoO^3$, $C^4H^6O^5$, le pouvoir rotatoire s'effondre rapidement; le sel complexe $4MoO^3$, $2C^4H^4O^5Am^2$ est décomposé par un excès de base. On dissout un certain poids de ce sel dans l'eau, ajoute une proportion déterminée de NH^3, complète à un volume connu et polarise sous 2 dm. Le tableau I donne les résultats des mesures pour diverses concentrations. Dans ce tableau, C désigne la concentration du sel complexe employé (dans 100 cm³); x est la proportion d'NH^3 (en 1/1000) pour 1 gr. (environ 1/1000) de sel complexe; $[\alpha]_J$ est le quotient $\frac{100\ \alpha_J^{2\,dm}}{2C}$.

TABLEAU I.

C = 1

x........	0	2,2	5,82	6,72	8,8	13,2	17,6
$\alpha_J^{2\,dm}$	4,06	2,17	0,09	— 0,03	— 0,06	— 0,08	— 0,08
$\alpha_I^{2\,dm}$	9,15	4,97	»	»	— 0,08	— 0.13	— 0,13
$[\alpha]_J$	203,0	108,5	+ 4,5	— 1,5	— 3,0	— 4,0	— 4,0

C = 8.

x........	0	0,552	1,102	1,654	2,204	4,41	8,82
$\alpha_J^{2\,dm}$	34,60	28,00	20,96	16,41	10,80	+ 0,96	— 0,56
$\alpha_I^{2\,dm}$	»	62,96	48,00	37,50	25,54	»	— 0,56
$[\alpha]_J$	216,0	175,0	130,5	102,6	67,6	6,0	— 3,50

C = 40

x........	0	0.932	1,864	2,80	3,08	3,36	3.92
$\alpha_J^{2\,dm}$	44,00	26,15	10,65	1,91	— 0,27	— 0,27	+ 0,36
$\alpha_I^{2\,dm}$	»	34,00	24,73	4,79	— 0,42	— 0,46	1,03
$\rho = \alpha_I : \alpha_J$.	2,26	2,26	2,32	2,49	1,50	1,70	2,86
$[\alpha]_J$	220,0	130,7	53,25	9,55	— 1,35	— 1,35	+ 1,80

C = 40 *(suite)*.

x........	5,60	6,15	6,72	7,92	9,78	12,58	19,56
α_J^{2dm}	3,30	3,83	4,08	2,40	0,98	0,36	— 0,03
α_I^{2dm}	6,91	»	8,68	5,33	2,46	1,03	+ 0,41
$\rho = \alpha_I : \alpha_J$.	2,09	»	2,12	2,23	2,50	2,86	»
$[\alpha]_J$......	16,5	19,15	20,4	12,0	4,9	1,8	— 0,15

Ces résultats sont représentés par les courbes de la figure 1, où on a porté $[\alpha]_J$ en fonction de x. On voit que, pour les faibles

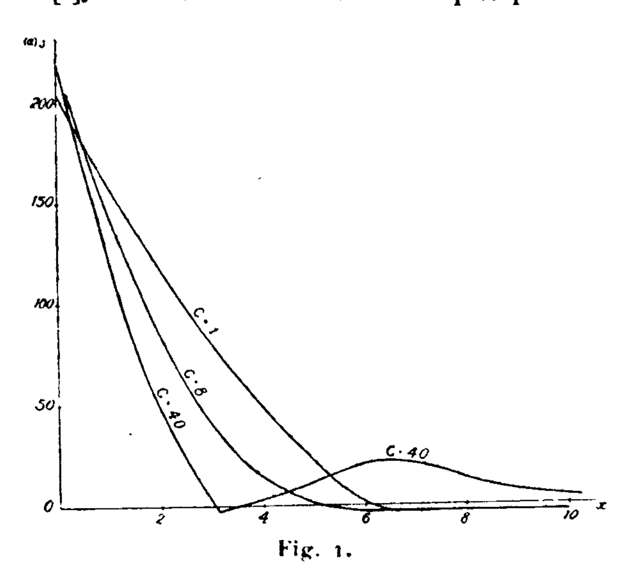


Fig. 1.

concentrations en sel, le pouvoir rotatoire tend, sans singularité intermédiaire, vers une faible valeur lévogyre; dans ces conditions, le complexe doit être entièrement décomposé en donnant comme résidu le malate neutre d'ammonium. Pour une concentration élevée en sel au contraire, $[\alpha]$ suit une marche singulière. D'abord, pour une même proportion de NH^3, la décomposition semble plus profonde qu'en solution étendue; de plus la courbe C = 40 présente vers $x = 3$ un coude marqué suivi d'une inversion du pouvoir rotatoire avec nouveau maximum dextrogyre. On peut être tenté d'attribuer le coude et le maximum à deux complexes intermédiaires. Pour le coude, la valeur de la dispersion ρ indique qu'on a affaire à un mélange; la dispersion pour le maximum est plus normale. Nous discuterons ces points un peu plus loin.

Action des autres bases. — Si on ajoute NaOH dans le sel d'Am,

on observe une variation analogue de [α], sans dégagement d'ammoniaque; les points obtenus se placent très approximativement sur la courbe de l'ammoniaque. La baryte donne des résultats semblables, mais avec une décomposition plus avancée pour une même concentration en sel. C'est ce que montrent les chiffres du tableau II obtenus pour une concentration $C = 3,33$ du sel; x désigne ici les 1/1000 d'équivalents de $Ba(OH)^2$ employés pour i gr. du sel.

TABLEAU II.

x......	0	0,24	0,504	0,96	1,44	1,92	2,332	2,736	2,92	3,92
$[\alpha]_J$.....	214	194,0	175,1	129,8	83,3	52,7	37,9	22,75	11,2	11,1

La courbe correspondante est voisine de $C = 40$. Si on laisse reposer les solutions obtenues avec la baryte, on obtient plus ou moins vite suivant la quantité de baryte ajoutée, un dépôt de petits cristaux. Le corps qui se dépose n'a pas le pouvoir rotatoire et ne contient pas d'acide malique; c'est un molybdate de baryum. La décomposition du sel d'Am a lieu, même par une base très faible; l'aniline, la diéthylaniline, etc., donnent des résultats presque exactement équivalents à ceux de NaOH et NH^3. L'action de toutes ces bases est naturellement la même sur un autre complexe que celui d'Am; en particulier dans l'action de NaOH sur le sel de Na, on retrouve en solutions concentrées le coude et le maximum dextrogyre. L'explication de la décomposition doit donc être la même dans tous les cas.

Explication de la décomposition. — Produits intermédiaires. — D'après l'observation faite avec la baryte, la base ajoutée doit se combiner à une partie de l'acide molybdique du complexe droit; on obtiendrait ainsi le complexe gauche $MoO^3, 2C^4H^4O^5Am^2$ et un molybdate inactif, d'où la baisse rapide du pouvoir rotatoire. En solution étendue, le complexe lévogyre est très fortement hydrolysé en donnant du malate d'Am, lévogyre également, mais beaucoup moins actif; on s'expliquerait ainsi la variation de [α] avec la concentration. En solution concentrée, le produit de la décomposition tend vers le complexe lévogyre; la marche de la dispersion ($C = 40$) est d'accord avec l'apparition de corps lévogyres moins dispersifs que le complexe de départ. En solution très concentrée, la singularité révélée par le coude de la courbe exige cependant une étude spéciale des mélanges obtenus dans cette région.

Si on dissout le sel complexe dans l'ammoniaque concentrée, de façon à réaliser à peu près le mélange $x = 2,5$, le liquide s'échauffe sans dégagement d'ammoniaque; la cristallisation donne d'abord un molybdate d'Am. En partant par exemple de 100 gr. de sel complexe et 250/1000 NH^3, on obtient ainsi environ 42 gr. de molybdate qu'on analyse après l'avoir fait recristalliser dans la quantité minimum d'eau. Ce molybdate correspond très convenablement à la formule $(MoO^4)^4H^5Am^3$ (NH^3 4,26/1000 moléc. pour 1 gr. sel — calc. 4,28 ; H^2O 6,6 0/0 — calc. 6,4). Avec la baryte, le molybdate obtenu

correspond exactement à la même formule $4MoO^3, 3/2BaO, 7/2H^2O$. Après dépôt de 1 à 2 gr. d'un molybdate d'Am un peu plus basique, la solution cristallise entièrement. Le produit essoré et séché est actif; on peut le faire recristalliser dans un peu d'eau froide (2). L'activité de ce produit est un peu variable avec les préparations, mais, pour $C = 20$, les nombres obtenus sont de l'ordre de $(\alpha)_J = -15$, $\rho = 2,18$. L'analyse de ce produit correspond assez exactement à la formule $4MoO^3, 5C^4H^6O^5, 11NH^3, 5H^2O$:

	Obs.	Calc.
NH^3 (en mol. pour 1 gr.)................	7.20	7.23
C (en atomes pour 1 gr.)................	13.30	13.15
Acidité totale (en NaOH pour 1 gr.) (3) ..	11.90	11.83
H^2O (perte à 100° pour 1 gr.)............	68 mgr.	59 mgr.

Il existerait donc en solutions concentrées, un complexe intermédiaire entre ceux du type $4MoO^3, 2C^4H^6O^5$ (droits) et $MoO^3, 2C^4H^6O^5$ (gauches). Ce sel est très soluble dans l'eau. On peut le préparer plus directement en mélangeant le molybdate ordinaire d'Am, l'acide malique et l'ammoniaque en proportions convenables, en mettant un léger excès d'ammoniaque, ce qui permet d'opérer à chaud.

La réaction de décomposition du complexe en solutions concentrées tendrait donc vers la suivante :

$$4MoO^3 . 2C^4H^4O^5Am^2 + \frac{11}{10} Am^2O$$

$$= \frac{3}{5}\left[4MoO^3 . \frac{3}{2} Am^2O\right] + \frac{2}{5}\left[4MoO^3 . \frac{1}{2} Am^2O . 5C^4H^4O^5Am^2\right]$$

Le coude théorique aurait lieu vers $x = 2,2$; la quantité théorique de molybdate est 42 gr. soit celle obtenue plus haut.

Ce complexe intermédiaire est instable en solutions étendues; sa décomposition ultérieure par une base redonne des rotations dextrogyres, avec une dispersion assez forte. Si on essaie de faire cristalliser une solution riche en NH^3 (500/1000 NH^3 pour 100 gr. de sel complexe), la solution perd de l'ammoniaque, il se dépose du paramolybdate d'Am (molybdate ordinaire), un peu plus basique que celui mentionné ci-dessus et on peut isoler le même complexe intermédiaire. L'emploi de l'ammoniaque ne permet donc pas de savoir à quoi on doit attribuer la nouvelle augmentation de $[\alpha]$ qui se produit après le coude. Avec la soude et la potasse, on obtient des précipitations de molybdates acides; les liqueurs surnageantes sont droites et jusqu'ici il nous a été impossible d'en isoler des cristaux. Il est possible que le mélange du point anguleux, peu stable, soit décomposé en redonnant une faible quantité du complexe dextro-

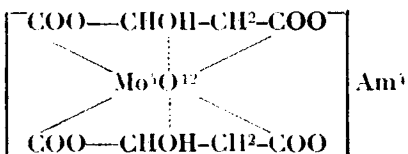
(2) Si on dépasse 40-50°, la solution perd NH^3 et les premiers cristaux obtenus sont constitués par du complexe dextrogyre.

(3) Déterminée en faisant bouillir avec un excès de NaOH et titrant NaOH en excès en présence de phtaléine. La mesure donne la somme des acides MoO^3 et $C^4H^6O^5$.

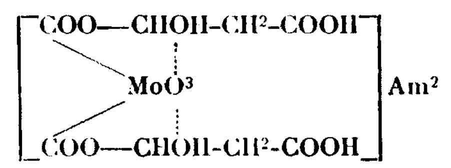
gyre initial; dans ces solutions concentrées, la rotation du malate d'ammonium doit être très faiblement lévogyre, sinon dextrogyre et il suffirait d'admettre qu'un peu du complexe droit (5 0/0 environ) subsiste au maximum de la courbe, mélangé à une grosse quantité de malate neutre. Passé le coude de la courbe, les molybdates qui se forment sont d'ailleurs plus basiques qu'avant; avec la baryte, la composition du molybdate qui se dépose est voisine de $3 MoO^3 . 2 BaO$ (exp. $Ba/M_0 = 0,660$). Dans les solutions très basiques, la décomposition donne le molybdate neutre (très net avec BaO où on peut recueillir des cristaux) et du malate neutre. On peut utiliser. comme nous l'avons déjà dit, cette réaction pour le dosage de l'acidité totale du complexe.

En résumé la décomposition du complexe $4 MoO^3$, $2 C^4H^4O^5Am^2$ par une base donne d'abord nettement le molybdate $4 MoO^3$, $3/2 Am^2O$, puis d'autres molybdates plus basiques. La préparation du complexe nous a déjà permis d'affirmer l'existence des 2 molybdates $4 MoO^3 . 1/2 Am^2O$ (mélanges concentrés d'acide malique et de molybdate ordinaire) et $4 MoO^3/Am^2O$ (saturation du mélange $4 MoO^3 . C^4H^6O^5$ jusqu'au maximum de (α). L'existence de tous ces sels montre à l'évidence que notre complexe dérive d'un acide $4 MoO^3$, $n H^2O$. Le nombre n est probablement 2; avec $2 H^2O$ en effet l'acide s'écrit $[Mo^4O^{14}]H^4$ et nos trois sels sont les 3 premiers sels acides.

Le complexe lui-même contient deux molécules d'acide malique fixées par les 3 groupes OH (4) et $4 MoO^3$, avec 4 atomes d'Am. La formule la plus simple qui rende compte de ces faits est la suivante :



Dans le noyau, les valences secondaires seraient rattachées aux groupes alcool et le groupement $4 MoO^3$ posséderait 6 positions de coordination. Tous les complexes décrits au mémoire précédent auraient le même anion. Un schéma analogue peut servir pour le complexe lévogyre très stable MoO^3, $2 C^4H^5O^5Am$ où les deux molécules d'acide malique sont liées par les 2 groupes OH voisins (1). Ce serait :



Le complexe MoO^3, $2 C^4H^4O^5Am^2$ n'est stable qu'en solutions

(1) E. DARMOIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 455.

concentrées, de même que notre complexe intermédiaire $4MoO^3$. $1/2 Am^2O.5C^4H^4O^5Am^2$; ils auraient probablement tous deux une constitution différente des précédentes.

Nous avons rappelé au mémoire précédent que l'émétique est tout à fait analogue à nos complexes molybdiques; nous espérons pouvoir montrer qu'il est l'analogue de nos complexes lévogyres, dérivant ainsi de l'acide Sb^2O^3, H^2O. On sait qu'il est soluble dans une solution assez riche en potasse, en donnant un corps lévogyre; des expériences qui seront publiées ailleurs montrent que ce deuxième complexe dériverait d'un autre acide antimonieux, les liaisons entre cet acide et l'acide tartrique intéressant les 2 groupes alcool. Nous signalerons seulement en passant que tous ces faits (et d'autres analogues) montrent que les complexes du genre émétique sont des dérivés, non de telle ou telle forme de l'acide malique (ou tartrique), mais de formes différentes des acides-oxydes: on explique par exemple les propriétés des solutions d'acide malique par l'hypothèse de *deux* formes isomères: l'étude de nos complexes molybdiques a montré l'existence d'au moins *trois* espèces de complexes.

Application des résultats précédents. — Expériences de Gernez sur les mélanges $C^4H^6O^5 + x MoO^4Na^2$. — L'existence des complexes $4MoO^3$, $2C^4H^6O^5$ et MoO^3, $2C^4H^6O^5$ nous a permis d'expliquer autrefois (5) les variations énormes du pouvoir rotatoire dans les mélanges d'acide malique et de paramolybdate de Na ou Am (6). On n'a jamais expliqué les singularités encore plus grandes observées par Gernez dans les mélanges d'acide malique et de molybdate neutre de sodium. Pour rappeler ces singularités, nous avons transcrit dans le tableau III quelques-unes des expériences de Gernez avec les notations actuelles. Le n° désigne celui de l'expérience de Gernez; les solutions contiennent dans 12 cm³: 1gr,117 d'acide malique (8,33/1000) et un poids variable p de molybdate $MoO^4Na^2 + 2H^2O$; x désigne le rapport moléculaire $MoO^3/C^4H^6O^5$, α_D la rotation observée par Gernez (sous $l = 1{,}057$ dm.); $[\alpha]_D$ est le pouvoir rotatoire spécifique calculé à l'aide du poids total des substances en solution.

TABLEAU III.

N°.....	1	5	7	9	10	11	12
p.....	0	0,336	0,672	1,008	1,176	1,344	1,513
x.....	0	0,167	0,334	0,500	0,582	0,68	0,75
α_D.....	− 0,20	− 3,72	− 7,25	− 9,07	− 5,20	− 1,52	+ 3,02
$[\alpha]_D$....	− 2,03	− 29,1	− 46,0	− 48,5	− 25,8	− 7,6	+ 13,05

(5) E. DARMOIS, *Journ. Phys.*, 1923, p. 49.
(6) GERNEZ, *C. R.*, 1891, t. 111, p. 792.

TABLEAU III (*suite*).

N°	14	15	17	19	20	21	24
p	1,848	2,017	2,353	2,689	2,857	3,025	3,529
x	0,917	1,0	1,13	1,33	1,415	1,5	1,75
α_D	+11,03	+14,02	+ 8,68	+2,62	+0,32	−0,83	−1,55
$[\alpha]_D$	+42,2	+50,8	+32,8	+7,8	+0,9	−2,28	−3,8
N°	27	28	30	36	41		
p	4,033	4,201	4,538	5,546	8,067		
x	2,0	2,08	2,25	2,74	4,0		
α_D	−0,50	0	+0,87	+3,95	+10,25		
$[\alpha]_D$	−1,10	0	+1,75	+6,75	+12,7		

La courbe de la figure 2 représente $[\alpha]_D$ en fonction de x. Nous nous proposons d'expliquer la marche très singulière de cette courbe.

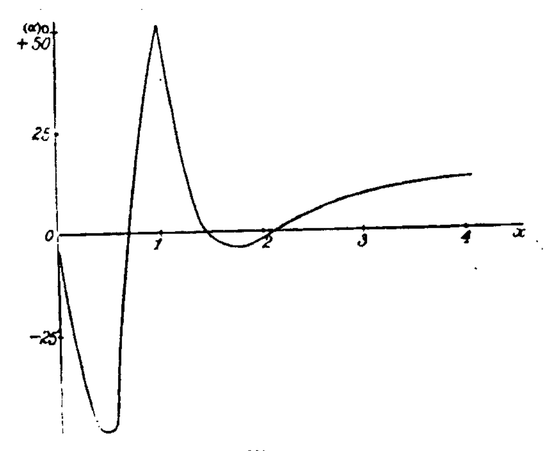


Fig. 2.

a) *Premier maximum lévogyre.* — L'addition de faibles quantités de MoO^3 à l'acide malique conduit au complexe gauche MoO^3, $2C^4H^6O^5$. Pour $x = 0,5$, la composition de la solution est exactement MoO^3, $2C^4H^5O^5Na$, soit précisément le complexe gauche très stable; le pouvoir rotatoire est bien de l'ordre observé directement.

b) *Maximum dextrogyre (point anguleux).* — La netteté du point anguleux semblerait prouver l'existence d'un complexe MoO^3,

$C^4H^4O^5Na^2$. Il est cependant impossible d'isoler ce complexe et la solution se comporte comme un mélange du complexe tétramolybdique dextrogyre et du complexe monomolybdique. Le fait est très net avec l'ammoniaque. Pour celle-ci, on vérifie d'abord que la courbe de Gernez se reproduit en mélangeant l'acide malique et le molybdate neutre d'Am (solution). Par exemple le maximum aigu est obtenu avec 3/1000 $C^4H^6O^5$ et 3/1000 MoO^4Am^2 dans 10 cm^3; on trouve $[\alpha]_J = + 70°$ avec $\rho = 2,25$. Si on fait cristalliser la solution, on obtient des cristaux du produit dextrogyre très actif ($(\alpha)_J = + 220$) avec une eau-mère gauche.

On peut montrer que le changement brusque dans la courbe correspond à la décomposition du complexe dextrogyre par la soude ou l'ammoniaque. Pour NH^3 par ex., les proportions du maximum correspondant à $1/6\,[4MoO^3.2RAm^2] + 1/3[MoO^3.2RAm^2]$, en désignant pour abréger par RH^2 l'acide malique. Les P. M. des deux complexes sont presque exactement 1000 et 500 et leurs $[\alpha]$ en solution concentrée environ $[\alpha]_1 = + 220$ et $[\alpha]_2 = - 70$; le pouvoir rotatoire du mélange est donc $[\alpha]_J = \frac{220 - 70}{2} = + 75°$, ce qui concorde bien avec la valeur ci-dessus.

Dans la branche ascendante de courbe, il y a donc formation du complexe dextrogyre et rétrogradation du composé lévogyre qui se sature en NH^3. Au voisinage du maximum, pour un mélange $RH^2 + (1 - n)\,MoO^4Na^2$, on calcule une comp. $\frac{1 - 2n}{6}\,[4MoO^3.2RAm^2]$ $+ \frac{1 + n}{3}[MoO^3.2RH^xAm^{2-x}]$ avec $x = \frac{3n}{n+1}$. Les pouvoirs rotatoires des deux complexes lévogyres en Am et Am^2 sont de même ordre: le pouvoir rotatoire calculé pour la solution est donc à peu près $\frac{[\alpha]_1 + [\alpha]_2 - n\,[2(\alpha)_1 - (\alpha)_2]}{2 - n}$. Au voisinage de $n = 0$, on trouve $\frac{d[\alpha]}{dn} = -\frac{3}{4}\left\{(\alpha)_1 - (\alpha)_2\right\}$; soit $-$ 215 environ pour la raie jaune du mercure. Notre hypothèse d'un mélange explique bien la variation rapide de $[\alpha]$. Des nombres de Gernez, on extrait $-48,5$ pour $x = 0,5$ et $+ 50,8$ pour $x = 1$, soit une variation de 100 pour $n = 1/2$, ou $\frac{d[\alpha]}{dn} = - 200$, concordance très convenable, étant donné que nous avons supposé les réactions complètes.

De l'autre côté du maximum, on ne peut dépasser une saturation de $2NH^3$ pour 1 radical R, ce qui exige une apparition d'alcali libre. Par exemple le mélange $RH^2 + (1 + n)\,MoO^4Am^2$ se représenterait par :

$$\frac{1 + 2n}{6}\,[4MoO^3.2RAm^2] + \frac{1 - n}{3}\,[MoO^3.2RAm^2] + 2n\,Am(OH)$$

L'alcali libre détruit l'un et l'autre complexe; on peut supposer que, pour les faibles valeurs de n, c'est le complexe dextrogyre qui est détruit le premier. On a vu ci-dessus qu'il faut 2 Am(OH) environ pour détruire une molécule du corps droit pour donner un

molybdate et un corps à activité sensiblement nulle, de sorte qu'au point de vue du pouvoir rotatoire, l'ensemble est équivalent à :

$$\frac{1-4n}{6}[4MoO^3.2RAm^2]+\frac{1-n}{3}[MoO^3.2RAm^2]$$

ou calculé comme ci-dessus :

$$[\alpha]=\frac{[\alpha]_1+[\alpha]_2-n[4(\alpha)_1+(\alpha)_2]}{2-5n} \quad \text{et} \quad \frac{d(\alpha)}{dn}=-\frac{3}{4}\{(\alpha)_1-(\alpha)_2\} \text{ pour } n=0$$

L'inclinaison calculée est la même que de l'autre côté. La figure 2 montre qu'il en est à peu près ainsi.

La discussion précédente montre une fois de plus que, dans l'étude de certaines propriétés physiques, un point anguleux, même aussi net que dans notre cas, n'indique pas nécessairement un composé défini. Comme nous l'avons déjà signalé ailleurs (5), c'est une nouvelle réaction (décomposition du sel dextrogyre) qui entre alors en jeu. Cette décomposition du sel dextrogyre progresse tout le long de la branche descendante.

2° *Maximum lévogyre.* — Il a lieu pour les proportions $RH^2 + 7/4\ MoO^4Am^2$. En raisonnant comme ci-dessus, on peut admettre la composition :

$$5/12[4MoO^3.2RAm^2]+1/12[MoO^3.2RAm^2]+\frac{3}{2}AmOH$$

L'alcali libre et le sel dextrogyre sont dans les proportions $18/5=3{,}6$ et la solution est concentrée.

On est donc dans le domaine où le sel dextrogyre donne des produits de décomposition gauches faiblement actifs. Le deuxième maximum lévogyre indiquerait donc l'existence en solution du complexe intermédiaire signalé plus haut. On vérifiera directement que la solution $\frac{1}{5}[4MoO^3.5RH^2.11AmOH]+1/4\left[4MoO^3.\frac{5}{2}Am^2O\right]$ donne à peu près les proportions du maximum.

Rotations dextrogyres finales. — Enfin la rotation redevient dextrogyre et [α] atteint des valeurs correspondant à quelques degrés. Par exemple le mélange n° 30 de Gernez correspond à peu près à $RH^2+\frac{9}{4}MoO^4Na^2$ et donne $[\alpha]_D=+1{,}75$; la proportion $MoO^3 : RH^2$ dépasse 2 et la proportion de soude libre par rapport au corps dextrogyre est de l'ordre de 4; on atteint donc la région où le corps dextrogyre est décomposé par 4NaOH environ. La fin de la courbe de Gernez correspond donc à la fin de la décomposition du molybdomalate dextrogyre par une base. Les concentrations sont d'ailleurs assez élevées ($C=34{,}7$ pour le mélange n° 27), ce qui justifie l'assimilation à la courbe en solution concentrée de la figure 1.

Mélanges de molybdate ordinaire d'Am et de malate acide d'Am. — Le mélange $RH^2+MoO^4Am^2$ peut s'obtenir avec MoO^4HAm et RHAm; comme le molybdate ordinaire d'Am a sensiblement la composition MoO^4HAm, nous avons étudié des mélanges de malate

acide et de paramolybdate; cette étude est analogue à celle de Gernez sur l'acide malique (6). Les solutions contiennent $2^{gr},50$ de malate et x gr. de molybdate dans 25 cc.; rotations sous 2 dm. Le tableau IV donne les mesures pour les raies du mercure; $[\alpha]_J$ est calculé comme ci-dessus avec le poids total des corps dissous (C g. dans 100 cc.).

TABLEAU IV.

x	C	α_J	α_V	α_I	$[\alpha]_J$
0	10	— 1,35	— 1,50	— 2,10	— 6,75
1,00	13,90	—14,4	—16,61	— 31,63	— 51,8
1,25	15,00	—16,9	»	»	—56,3
1,47	15,9	—17,63	»	»	—55,5
2,00	18,0	— 2,5	— 2,8	— 4,25	— 6,9
3,00	22,0	32,21	38,55	71,85	73,2
4,00	26,0	52,00	60,45	120,05	100,0
5,00	30,0	54,5	63,35	125,75	90,8
6,00	34,0	55,11	64,06	127,05	81,00

La courbe de la figure 3 représente la variation de $[\alpha]_J$ avec C. Le maximum gauche a lieu vers C = 15,6 (Mo/R = 0,48), le maximum droit vers C = 25,5 (Mo/R = 1,325). Le premier maximum correspond

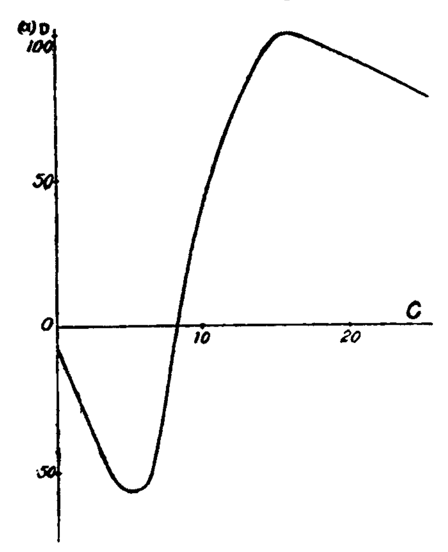


Fig. 3.

certainement à un mélange des 2 complexes $MoO^3, 2C^4H^6O^5 \left\{ \begin{matrix} Am^2 \\ Am^4 \end{matrix} \right.$; ce mélange est cristallisable. Si on laisse d'autre part cristalliser le

mélange droit à [α] maximum, ou obtient du dérivé dextrogyre, puis quelques cristaux de molybdate, enfin l'eau-mère résiduelle qui est gauche peut être amorcée par les complexes gauches. Par exemple, avec 80 gr. de paramolybdate et 50 gr. de malate acide d'Am, on recueille environ 70 gr. de composé dextrogyre. C'est une nouvelle vérification de l'inexistence du complexe $MoO^3.C^4H^4O^5Am^2$ et les propriétés des solutions précédentes sont explicables à l'aide des complexes déjà connus.

Sur l'application du pouvoir rotatoire aux déterminations analytiques. — Dans une dernière communication à la Société de Physique (1891, p. 29), Gernez donne les résultats de l'action du tungstate neutre de soude sur l'acide malique, résultats aussi compliqués que ceux obtenus avec le molybdate. Il ajoute ce qui suit : « Je rappellerai en terminant une remarque que j'ai déjà présentée ailleurs : c'est que, malgré l'augmentation extraordinaire communiquée aux corps actifs par les molybdates et les tungstates, on ne peut employer, à moins d'opérations multiples, la mesure du pouvoir rotatoire aux déterminations analytiques, parce qu'à la même valeur de la rotation peuvent correspondre 2, 3 et même 4 liquides de composition différente. Il sera au contraire facile de distinguer l'un de l'autre les molybdates de formules $RO.MoO^3$ et $3RO, 7MoO^3$... » Gernez avait toujours cru à l'existence de combinaisons où le molybdate entrait en bloc ; de l'ensemble de nos recherches, on tire au contraire la conclusion que les combinaisons ont lieu entre MoO^3, l'acide malique (corps actif) et la base ; c'est la variation des rapports réciproques de ces 3 corps qui est cause des effets observés. Nous avons isolé, en particulier avec l'acide malique, des composés définis ; ce sont eux qu'on devra chercher à former pour caractériser l'acide malique ou les molybdates. Nous avons déjà donné des exemples des procédés à employer, soit dans l'étude de l'acide malique provenant de l'inversion de Walden (7), soit dans celle des molybdates (5).

Décomposition des complexes lévogyres par les bases. — J'ai décrit ailleurs les complexes analogues à $MoO^3.2C^4H^5O^5K$ et $MoO^3.2C^4H^4O^5K^2$. Le premier est très stable et bien cristallisé. On passe du 1er au 2e par addition de potasse. Nous indiquons à titre d'exemple les résultats obtenus en ajoutant $x/1000$ KOH à 1 gr. du sel complexe et dissolvant dans 5 cc.

TABLEAU V.

x..............	0	0,57	1,14	2,28	3,42
$\alpha_J^{2,86\text{ cm}}$..........	— 3,10	— 3,10	— 3,10	— 3,01	— 2,98
x..............	3,99	4,56	5,70	6,84	7,98
$\alpha_J^{2,86\text{ cm}}$..........	— 2,90	— 2,30	— 1,03	— 0,41	— 0,35

(7) E. DARMOIS et J. PÉRIN, *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 352.

[α] varie peu en solutions concentrées quand on passe du 1er complexe au 2e. La courbe présente une cassure nette un peu avant $x = 4$. La formule du complexe initial est MoO^3, $2C^4H^5O^5K + 2H^2O$ (P. M. 524), 1 gr. du sel $= \frac{1,91}{1000}$ mol. exige $\frac{3,82}{1000}$ KOH pour former le composé MoO^3, $2C^4H^4O^5K^2$. La variation de α est ensuite linéaire et assez rapide; la décomposition totale correspond à la réaction :

$$MoO^3.2C^4H^5O^5K + 4KOH = MoO^4K^2 + 2C^4O^5H^4K^2$$

elle exigerait environ 8/1000 KOH pour 1 gr. On voit facilement, qu'après la cassure, le molybdate qui se forme est plus acide que MoO^4K^2; en tout cas on n'aperçoit pas ici de complexe intermédiaire entre les complexes lévogyres et le malate de potassium.

CONCLUSION

La décomposition du complexe dextrogyre $4MoO^3$, $2C^4H^5O^5Am^2$ a permis de préciser que ce corps dérive bien d'un acide tétramolybdique; elle fournit des molybdates plus ou moins basiques suivant la quantité de base ajoutée et un complexe nouveau stable en solutions concentrées. L'existence de tous les complexes ainsi connus a permis l'explication des résultats en apparence très compliqués obtenus autrefois par Gernez dans l'action du molybdate neutre de sodium sur l'acide malique. La décomposition du complexe lévogyre MoO^3, $2C^4H^4O^5K^2$ donne le malate neutre, sans composé intermédiaire.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 149. — Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides; par V. BRUSTIER.

(6.8.1926.)

L'étude de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides a été faite par de nombreux auteurs.

Stokes (1), Miller (2), Hartley et Huntington, J. J. Dobbie, A. Lauder (3), V. Henri (4), de Laet (5), P. Steiner (6), entre autres, ont, les uns, établi qualitativement les spectres d'absorption de ces substances, les autres, par le calcul des coefficients d'absorption moléculaire, effectué des recherches quantitatives.

Par l'examen des spectres d'absorption, ces expérimentateurs

(1) *Phil. transact.*, 1852, p. 599.
(2) *Phil. transact.*, 1862, p. 861.
(3) Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, vol. 3, p. 149 et seq.
(4) V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919. Nombreuses notes publiées dans les *C. R. de l'Ac. des Sc. de Paris*, depuis 1908.
(5) L'identification médico-légale des alcaloïdes par la spectrographie, Bruxelles, 1921.
(6) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, t. 6, p. 231.

ont déterminé la relatiou qui existe entre les alcaloïdes et les noyaux aromatiques qui les constituent, établi la constitution moléculaire de certains d'entre eux. Se plaçant, en outre, à un point de vue pratique, ils ont montré que la spectrographie pouvait être une méthode d'analyse qualitative, les spectrogrammes et les courbes qui en dérivent étant spécifiques du corps examiné. Elle peut être utilisée aussi pour le titrage des solutions, soit par comparaison avec une solution type, soit par le calcul des coefficients d'absorption.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'apporter une contribution à cette étude en établissant le spectre d'absorption ultraviolet de certains alcaloïdes et de certains glucosides, ou qui n'avait pas été déterminé, ou, dont l'étude, déjà ancienne, paraissait nécessiter quelques précisions. Nous avons, en outre, examiné des mélanges d'alcaloïdes, pour voir quelle influence ces mélanges auraient sur les spectres (1).

Méthode expérimentale.

La source lumineuse était constituée par une étincelle condensée éclatant entre deux électrodes de fer, écartées de 3 millimètres, reliées à une batterie de condensateurs, d'une capacité de 0,018 microfarad, placée sur le secondaire d'un transformateur de Rochefort. Le circuit primaire était alimenté par le courant du secteur; la source lumineuse possédait un éclat vif, très constant. Le faisceau lumineux, émis par la source, traversait des épaisseurs variables de solution placée dans un tube de Baly et était ensuite concentré à l'aide d'une lentille cylindro-sphérique en quartz sur la fente du spectrographe. Nous nous sommes servis d'un spectrographe autocollimateur à optique de quartz, construit par la maison Jobin; comme plaques, nous avons utilisé les plaques Lumière Σ, 8 × 16.

Les substances étudiées ont été dissoutes, suivant leur solubilité, soit dans l'eau bi-distillée, soit dans l'alcool éthylique absolu, optiquement pur (2); dans de nombreux cas, lorsque c'était possible, nous avons examiné nue solution aqueuse et une solution alcoolique de la même substance. L'eau employée était transparente pour toute l'étendue du spectre que nous avons enregistré sur la plaque, c'est-à-dire, jusqu'au delà de la raie 2170 Å du Cd; l'alcool ne présentait pas d'absorption, sous une épaisseur de 100 millimètres jusqu'à la raie $\lambda = 2327,5$ Å du Fe incluse, sous 85 mm. jusqu'à 2312,9 et jusqu'à $\lambda = 2278,8$ sous 60 mm.

Les solutions étaient préparées à des concentrations équimoléculaires : dix-millinormales, milli-normales, centi-normales ou déci-

(1) Ces recherches ont été exposées, en détail, dans un travail présenté, en juin 1926, comme Thèse de Doctorat en Médecine, devant la Faculté de Toulouse.

(2) A. Castille et V. Henri. Méthodes de purification des solvants organiques : alcool, éther, hexane; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, t. **6**, p. 299.

normales, suivant le degré de solubilité et l'intensité de l'absorption de la substance à étudier.

Pour chacun des corps examinés, nous avons pris, les uns au-dessous des autres, en intercalant de temps en temps un spectre témoin, une série de clichés correspondant à des épaisseurs variant de millimètre en millimètre, de 1 mm. à 60 mm. et souvent plus, 80 mm. ou 100 mm. Le temps de pose était de 30 secondes pour le spectre témoin et de 15 secondes pour les spectres des solutions.

Nous avons adopté pour la représentation graphique des courbes d'absorption, celle suggérée autrefois par lord Rayleigh (1) et employée dernièrement par MM. Haller et Lucas (2).

Les longueurs d'ondes étant en abscisses, on porte en ordonnées les logarithmes des épaisseurs de solution correspondant à la disparition de l'impression photographique de certaines raies; celles-ci sont des raies d'égale intensité, pratiquement de même noir photographique, pour des épaisseurs nulles.

On détermine ainsi une série de points, le plus grand nombre possible, à l'aide desquels on construit, au mieux, une courbe. La courbe ainsi obtenue est représentative de l'absorption presentée par la substance étudiée par rapport à l'intensité lumineuse choisie.

Dans la généralité des cas, les spectres d'absorption que nous avons obtenus présentent une ou plusieurs bandes; toutefois, certaines substances exercent une absorption générale sur une étendue du spectre, variable avec l'épaisseur de la couche de solution traversée.

Dans le cas des spectres à bande, les courbes construites comme nous l'avons indiqué, ont la même allure et sont caractérisées par un ou plusieurs points de rebroussement. Par suite de la propriété de translation de ces courbes, ces points sont indépendants de la concentration et de l'intensité lumineuse choisie; ils sont déterminés par la longueur d'onde de la raie d'intensité choisie, complètement absorbée, correspondant au point où une bande d'absorption du spectre en rejoint une autre.

Ces points de rebroussement, différents, sont spécifiques de l'alcaloïde considéré; nous proposons de caractériser l'absorption de ces dernières substances, par la longueur d'onde de ces points.

Toutefois, quelques alcaloïdes différents présentent le même point de rebroussement : celui-ci n'est plus alors spécifique de l'alcaloïde, mais il permet de caractériser le noyau fondamental ou le groupement fonctionnel, commun, que renferment, dans ce cas, ces alcaloïdes; par extension il pourra quelquefois caractériser un groupe d'alcaloïdes.

Quand il s'agit de spectres sans bandes, c'est la courbe toute entière qui caractérise l'absorption.

RÉSULTATS.

Nous avons ainsi étudié l'absorption présentée par quelques alcaloïdes, par quelques composés de synthèse se rapprochant de

(1) *Nat.*, 1883, t. 27, p. 559.
(2) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 45.

ceux-ci par leurs propriétés pharmacodynamiques, par des mélanges d'alcaloïdes et par quelques glucosides.

Nous avons vérifié la pureté des substances que nous avons expérimentées, en déterminant une de leurs constantes physiques (point de fusion, point d'ébullition ou densité).

I. — *Alcaloïdes à noyau pyridique.*

Nous avons examiné l'absorption présentée par l'*isopellétiérine*, la *conicine* et la *pseudopellétiérine*. Parmi ces substances, seul le spectre de la conicine avait été établi (1); nos résultats sont conformes à ceux publiés antérieurement.

L'isopellétiérine, $C^8H^{15}NO = 141$, que nous avons due à l'obligeance de M. G. Tanret, a été examinée en solutions aqueuses : l'une millinormale, l'autre à une concentration égale à N/250; ces solutions ne produisent aucune absorption sélective des rayons ultraviolets; le spectre ne présente pas de bandes; l'absorption continue, commence à $\lambda = 2221,1$ et augmente progressivement jusqu'à $\lambda = 2539,0$.

La *pseudo-pellétiérine*, encore appelée N-méthylgranatonine, (de chez Merck; fondant à $+48°$), $C^9H^{15}NO + 2H^2O = 189$, a été examinée en solution aqueuse N/1000; le spectre ne présente pas de bande; l'absorpt. se produit seulement dans l'u-v extrême; elle commence à $\lambda = 2246,7$ et augmente progressivement jusqu'à $\lambda = 2692,7$.

On interprète ces résultats, en rapprochant les spectres d'absorption de ces alcaloïdes constitués par un noyau pyridique saturé, de ceux de la pyridine (2) et de la pipéridine (3) : la saturation du noyau pyridique, entraînant la disparition des doubles liaisons, a provoqué une diminution de l'absorption, produit une fusion des bandes ultra-violettes et donné ainsi un spectre simplifié sans détails caractéristiques (courbes *fig.* 1).

II. *Alcaloïdes à noyau tropanique.*

Les principaux alcaloïdes possédant ce noyau sont : l'atropine, l'hyosciamine, son isomère, l'hyoscine ou scopolamine et la cocaïne auxquels nous ajouterons un produit de synthèse, d'un usage assez courant en thérapeutique, l'homatropine.

Les spectres d'absorption ultra-violets de l'*atropine* et de la *cocaïne* ont été déjà étudiés par Hartley (4), de Laet (5), V. Henri et Gompel (6) et A. Castille (7). Nous avons examiné ceux de l'hyos-

(1) Purvis (J.), The absorption spectra of nicotine, conicine, and quinoline, *J. Chem. Soc.*, 1910, t. **97**, p. 1035.
(1) P. Steiner, *loc. cit.*
(2) Hartley in Kayser, *Handburch der Spectroscopie*, t. **3**, p. 551.
(1) *Phil. Trans.*, 1885, t. **176**, pp. 471-521.
(2) *Loc. cit.*
(3) *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1541.
(7) A. Castille, Spectres d'absorption ultra-violet des alcaloïdes du tropane, *Bull. Acad. royale de méd. de Belgique*, 1925 (5), t. **5**, n° 3, p. 193; — 1926, 27 mars, p. 270, en collaboration avec Mlle E. Ruppol.

ciamine, de l'hyoscine et de l'homatropine, reprenant, en outre, l'étude de ceux de l'atropine et du chlorhydrate de cocaïne, en vue d'une comparaison générale.

En ce qui concerne l'atropine et la cocaïne, nos résultats sont conformes à ceux publiés précédemment.

Pour l'*hyosciamine* ($C^{17}H^{23}NO^{3}$), nous avons examiné une solution alcoolique centi-normale de la base cristallisée (Poulenc, f. : + 160°)

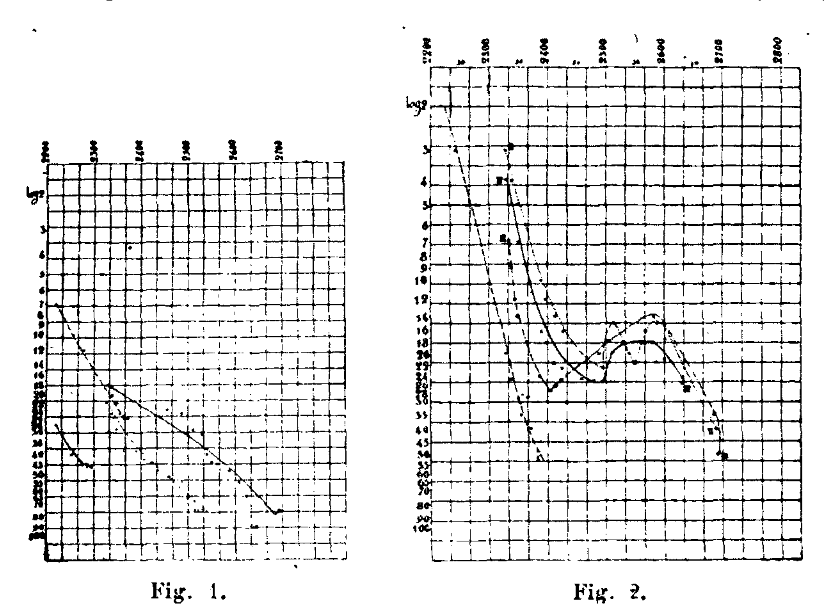


Fig. 1. Fig. 2.

et une solution aqueuse, au même titre. Le spectre de la solution alcoolique présente comme c'était à prévoir, une similitude absolue avec celui de l'atropine dissoute dans le même solvant; il offre deux bandes d'absorption : l'une va de $\lambda = 2493{,}4$ à $\lambda = 2550{,}8$; l'autre de $\lambda = 2550{,}8$ à $\lambda = 2684{,}8$; pour l'u-v lointain, l'absorption totale et continue jusqu'à $\lambda = 2321{,}2$, augmente progressivement à partir de là, jusqu'à $\lambda = 2493{,}4$. Il y a deux points de rebroussement : le premier à $\lambda = 2493{,}4$, le second à $\lambda = 2550{,}8$. — Si l'examen est pratiqué avec des solutions aqueuses, ce que nous avons fait avec des solutions millinormale et centinormale, on constate une modification du spectre; il n'y a plus qu'une seule bande large, qui va de $\lambda = 2405$ à $\lambda = 2692{,}7$; l'absorption de l'u-v. lointain augmente progressivement à partir de $\lambda = 2306{,}7$, le spectre est déplacé vers l'ultra-violet; la solution aqueuse absorbe moins que la solution alcoolique; le point de rebroussement est reporté à $\lambda = 2405$ (courbe *fig.* 2).

Le spectre du *bromhydrate d'hyosciamine* (Poulenc, f. : entre 147° et 150°), étudié avec des solutions aqueuses de ce sel N/1000 et N/100, diffère peu du spectre de la base dans le même solvant : il présente une bande large allant de $\lambda = 2493{,}4$ à $\lambda = 2631{,}1$; il

absorbe un peu moins que la base; le point de rebroussement est à λ = 2493,4 (courbe *fig.* 2).

Le spectre d'absorption du *bromhydrate d'hyoscine* $C^{17}H^{21}NO^4.HBr$ = 438) (Poulenc, f. : entre 187° et 190°), étudié eu solutions aqueuses millinormale et centinormale, est caractérisé par une bande, dans l'ultra-violet moyen, allant de λ = 2493,4 à λ = 2631,1; à partir de 2493,4, l'absorption est progressive vers l'ultra-violet lointain. Le point de rebroussement est à λ = 2493,4; ce spectre diffère donc très peu de celui du bromhydrate d'hyosciamine (courbe *fig.* 3).

Le *chlorhydrate d'homatropine* $C^{16}H^{24}NO^3.HCl$ = 311,5 (Poulenc, f. : 216-217°), examiné en solution aqueuse N/100 présente un spectre

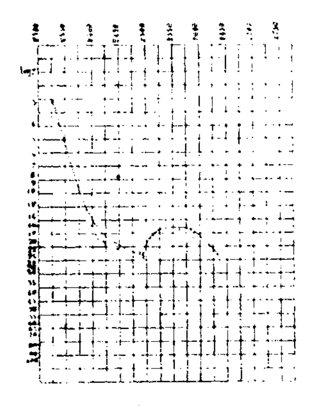


Fig. 3.

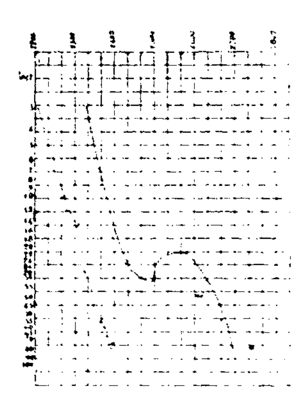


Fig. 4.

à peu près identique à celui des bromhydrates des deux alcaloïdes précédents : les données numériques sont les mêmes, toutefois la partie ultra-violette moyenne est moins absorbée (courbe *fig.* 4).

L'examen du spectre d'absorption du *chlorhydrate de cocaïne* en solution aqueuse millinormale montre l'existence d'une bande dans l'ultra-violet moyen allant de λ = 2625,8 à λ = 2858,5, correspondant aux deux bandes, ici fusionnées, signalées par V. Henri, dans la même région, pour la cocaïne base. Le point de rebroussement se trouve à λ = 2612,0. L'absorption de la partie ultra-violette extrême commence à λ = 2405,0 et augmente de plus en plus jusqu'à λ = 2607,2. Les propriétés absorbantes du chlorhydrate de cocaïne sont déterminées par la molécule acide benzoïque ainsi que l'a observé V. Henri, par comparaison avec le spectre de cet acide, et nous-même par comparaison avec celui du beuzoate d'éthyle (courbes *fig.* 5).

Les spectres d'absorption de ces substances présentent donc une grande similitude : même absorption dans l'ultra-violet moyen (1 bande, les 2 signalées pour la solution alcoolique de l'hyosciamine et de l'atropine occupant la même région spectrale et n'étant par suite que le dédoublement de la baude unique généralement remarquée); l'ultra-violet lointain et l'ultra-violet extrême sont absorbés, dans tous les cas, d'une façou continue et progressive.

Les courbes représentatives de leur absorption ont, par suite, la même allure.

Il y a néanmoins une différence très nette entre le spectre des alcaloïdes du groupe de l'atropine et celui de la cocaïne : celle-ci absorbe environ 10 fois plus et son spectre est déplacé vers le rouge par rapport à ceux des substances du groupe de l'atropine.

Rapprochant les spectres et les courbes de toutes ces substances de ceux du benzoate d'éthyle, on constate leur similitude; on est donc en droit de prétendre que leurs spectres sont conditionnés par l'action du noyau benzénique (benzène ou acide benzoïque) : celui ci déterminerait l'absorption de l'ultra-violet moyen, celle de la région lointaine et extrême, plus ou moins faible suivant le produit envisagé, étant due au reste tropanique de la molécule.

III. — *Spectres d'absorption de la stovaïne de la novocaïne et de la syncaïne.*

Ces substances de synthèse possédant des propriétés pharmacodynamiques semblables à celles des alcaloïdes ci-dessus étudiés, nous avons pensé qu'il était intéressant d'en déterminer les spectres d'absorption ultra-violet, afin de les comparer à ceux de ces alcaloïdes.

La *stovaïne* ou chlorhydrate de l'éther benzoïque de l'α-diméthylamino-β-diméthyléthylcarbinol, $C^{14}H^{21}NO^{2}.HCl = 271,5$, préparé

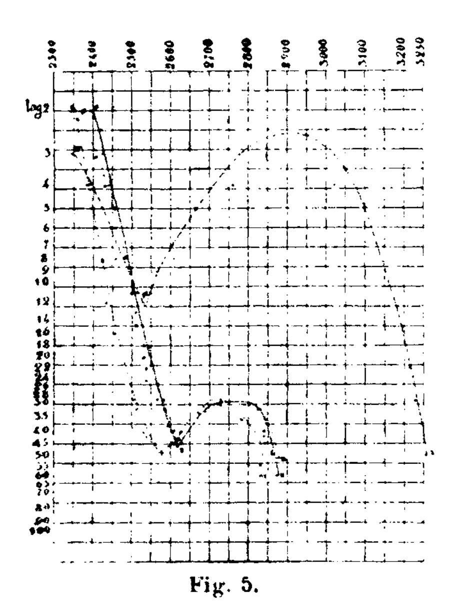


Fig. 5.

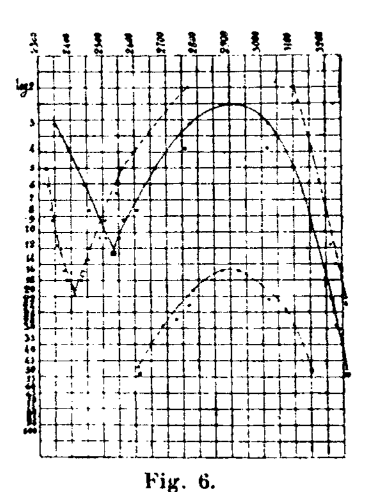


Fig. 6.

par Fourneau et spécialisé par la maison Poulenc frères, examiné en solution aqueuse millinormale présente un spectre fort semblable à celui du chlorhydrate de cocaïne : la bande, très large, de l'ultra-violet moyen va de $\lambda = 2840,7$ à $\lambda = 2631,1$; le point de

rebroussement se trouve à $\gamma = 2612$; cependant la stovaïne absorbe un peu moins que le chlorhydrate de cocaïne, non-seulement l'u-violet moyen, mais encore l'u-v. extrême (courbes *fig.* 5).

La *novocaïne* ou chlorhydrate du paraaminobenzoate de diéthylaminoéthanol, $C^{13}H^{20}N^2O^2.HCl$ (Pointet et Girard; f. + 153°), a été examinée à l'aide de solutions aqueuses N/1000 et N/10000. Le spectre présente une bande s'étendant, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2599,5$ à $\lambda = 3168$, et à sa base, de $\lambda = 3258,8$ à $\lambda = 2434,4$ l'absorption de l'ultra-violet extrême commence à $\lambda = 2203,6$ et augmente, avec l'épaisseur, jusqu'à 2395,7. Le point de rebroussement se trouve à $\lambda = 2410,6$ 2411,2. Ce spectre est entièrement différent de celui du chlorhydrate de cocaïne et de celui de la stovaïne; on constate qu'il rappelle celui de l'acide paraaminobenzoïque, étudié par R. Magini (1); c'est donc l'absorption propre de cet acide éthérifiant qui conditionnerait le spectre de la novocaïne. Le spectre d'absorption de la syncaïne de Clin est semblable à celui de la novocaïne (courbes *fig.* 6).

IV. — *Alcaloïde à noyau morphinique : dionine.*

La *dionine*, alcaloïde de synthèse obtenu à partir de la morphine, est le chlorhydrate de son éther monoéthylique, $C^{17}H^{17}NO.(OH).(OC^2H^5).HCl + H^2O$ (Pointet et Girard. f. 125°). Son spectre d'absorption a été étudié à l'aide d'une solution aqueuse millinormale; en même temps, nous avons examiné, dans les mêmes conditions, une solution aqueuse de chlorhydrate de morphine. Pour ce dernier alcaloïde, nos résultats sont comparables à ceux déjà publiés par P. Steiner (2).

Le spectre d'absorption de la dionine est caractérisé par une bande large, dans l'ultra-violet moyen, qui s'étend de $\lambda = 2631,1$ à 2951,0; le point de rebroussement se trouve à $\lambda = 2625,8$ (pour la morphine, à $\lambda = 2607,2$); par rapport à celle de la morphine, la bande est donc simplement déplacée vers l'ultra-violet de 15 Å; quant à la partie lointaine de l'u-v., elle est un peu plus absorbée par la dionine que par la morphine : dans cette région, le spectre est déplacé d'environ 25 Å vers le rouge (courbes *fig.* 7).

La dionine a donc un spectre presque semblable à celui de la morphine. Comparé à celui de la codéine ou méthylmorphine, déterminé par P. Steiner, on le trouve à peu près analogue à ce dernier; ainsi se poursuit par une de leurs propriétés physiques, l'analogie, constatée dans leurs propriétés chimiques analytiques, entre la dionine et la codéine.

Enfin l'interprétation appliquée aux spectres d'absorption de la morphine et de la codéine par V. Henri et Gompel (3), d'une part, par Steiner (4), d'autre part, explique l'allure de celui de la dionine.

(1) R. Magini, dans Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, t. **3**, p. 475.
(2) *Loc. cit.*, p. 279.
(3) *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 1422.
(4) *Loc. cit.*

V. — *Alcaloïdes à noyau tryptophanique.*

Esérine et Génésérine. — Nous avons étudié l'absorption présentée par ces alcaloïdes en utilisant les solutions suivantes : solution alcoolique d'ésérine pure cristallisée N/1000 ; solution aqueuse d'ésérine crist. N/10000 ; solutions aqueuses de salicylate d'ésérine N/000 et N/10000 ; solution aqueuse de sulfate d'ésérine N/10000 ; solutions aqueuses de salicylate de génésérine N/1000 et N/10000.

L'ésérine cristallisée, $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2} = 275,3$ fond à 105-106° ; son sulfate à 140° ; son salicylate à 182° ; ils provenaient de la Maison Poulenc frères. Le salicylate de génésérine, qui fondait à 90°, nous a été aimablement envoyé par M. le professeur Michel Polonovski.

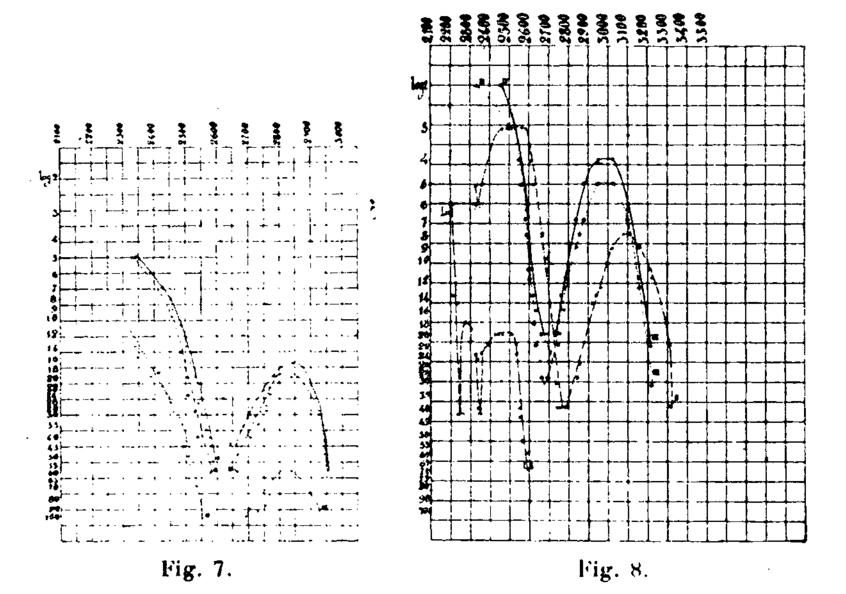


Fig. 7. Fig. 8.

L'*ésérine* pure cristallisée, présente en solution alcoolique un spectre de trois bandes : I, s'étend de $\lambda = 2254,8$ à $\lambda = 2327,5$; II, va de $\lambda = 2348,3$ à $\lambda = 2664,7$, et, dans sa partie moyenne de $\lambda = 2625,8$ à $\lambda = 2382,2$; III, va de $\lambda = 2783,8$ à $\lambda = 3370,9$, et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2895,1$ à $\lambda = 3306,5$; la courbe présente trois points de rebroussement : le 1[er] entre $\lambda = 2246,7$ et $\lambda = 2254,8$; le 2[e] entre $\lambda = 2343,5$ et $\lambda = 2338,1$; le 3[e] à $\lambda = 2767,5$.

Le spectre de la solution aqueuse N/10000 est comparable au précédent ; les bandes I et II persistent, la bande III, étant donné la faible dilution, n'apparaît que par son sommet ; cependant la bande II est plus étroite, elle va de $\lambda = 2348,3$ à $\lambda = 2550,8$, et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2395,7$ à $\lambda = 2529,6$; le point de rebroussement a la même position (entre $\lambda = 2343,5$ et $\lambda = 2338,1$) ; enfin, en solution aqueuse, l'ésérine absorbe l'ultra-violet extrême et l'ultra-

violet lointain (région de la bande II) davantage qu'en solution alcoolique. Il y a donc une légère modification du spectre, due au solvant. (Courbes *fig.* 8.)

Le *sulfate d'ésérine* $(C^{15}H^{21}N^{3}O^{2})^{2}.SO^{4}H^{2} = 648,7$), observé en solution aqueuse N/10000, offre un spectre d'absorption à peu près semblable à celui de l'ésérine pure examinée dans le même solvant ; la bande I se retrouve avec les mêmes caractéristiques numériques ; la bande II, de l'ultra-violet lointain, s'étend, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2382,2$ à $\lambda = 2525,5$; les points de rebroussement sont les mêmes; quant à la bande III, seuls apparaissent son sommet et son début; elle s'étend, ici, de $\lambda = 2895,1$ à $\lambda = 3154,3$; enfin, l'absorption de l'ultra-violet moyen est plus grande pour le sel que pour la base. (Courbes *fig.* 9).

Le spectre du *salicylate d'ésérine.* $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}.C^{7}H^{6}O^{3} = 413$, étudié à l'aide de solutions aqueuses N/1000 et N/10000 diffère beaucoup

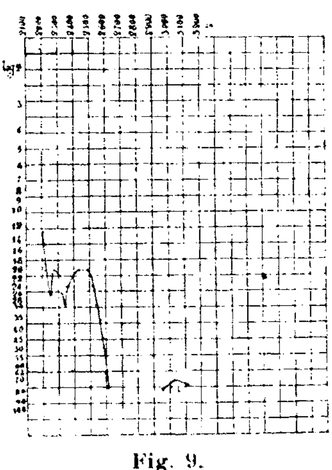


Fig. 9.

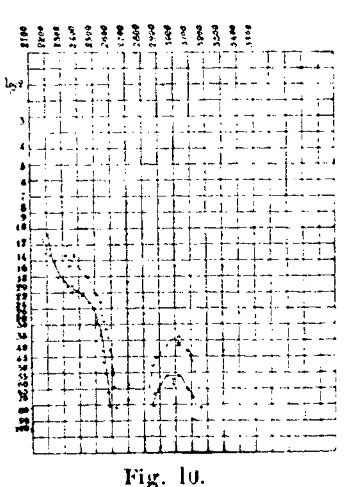


Fig. 10.

de celui de la base pure ou de son sulfate ; on ne retrouve qu'une seule bande, la bande III de l'ultra-violet moyen, qui est, de plus, décalée vers l'ultra-violet extrême; elle s'étend de $\lambda = 2692,7$ à $\lambda = 3214,2$ et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2767,5$ à $\lambda = 3187,4$; le point de rebroussement est situé entre $\lambda = 2666,7$ et $\lambda = 2684,8$. L'ultra-violet extrême est absorbé complètement d'une façon continue et progressive jusqu'à $\lambda = 2664,7$. En outre, l'ultra-violet moyen est davantage absorbé par le salicylate que par la base ou son sulfate (courbes *fig.* 8 et 10).

Le *salicylate de genésérine*, $C^{15}H^{21}N^{3}O^{3}.C^{7}H^{6}O^{3} = 429,3$, examiné en solutions aqueuses N/1000 et N/10000, présente un spectre d'absorption dont l'allure générale est semblable à celle du spectre du salicylate d'ésérine. L'absorption de l'ultra-violet extrême et de l'ultra-violet lointain est cependant décalée vers le rouge ; la bande de l'ultra-violet moyen s'étend de $\lambda = 2739,6$ à $\lambda = 3214,2$, et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2783,8$ à $\lambda = 3154,3$. Le point de rebroussement est à $\lambda = 2701$. Sa bande est plus large que celle du salicy-

late d'ésérine; le point de rebroussement est décalé vers le rouge; en somme, l'intensité de l'absorption produite par le salicylate de génésérine est plus grande que celle provoquée par le salicylate d'ésérine (courbes *fig.* 8 et 10).

En résumé, l'ésérine et ses sels d'acides minéraux présentent un spectre d'absorption ultra-violet de trois bandes : ceux des salicylates d'ésérine et de génésérine ne présentent qu'une seule bande ; cette différence ne peut être attribuée qu'à l'action particulière exercée par l'acide salicylique sur les rayons ultra-violets lointains et extrêmes : l'absorption déterminée d'une façon fort intense dans ces régions par cet acide l'emporte sur celle exercée par les alcaloïdes. Un résultat comparable a été signalé pour les salicylates de quinine, de théobromine et de caféine par rapport à leur base respective (1).

L'interprétation de ces spectres ne peut se faire qu'en se rapportant aux travaux de MM. Max et Michel Polonovski (2) sur la constitution de l'ésérine et des dérivés oxésériniques. Ces substances sont constituées par : 1° un noyau indolique diméthylé et porteur d'un groupe phénolique uréthanisé ; 2° un noyau méthylpyrrolidique. Ces savants les rapprochent, en somme, d'un oxyhydrotryptophane, isolé par Abderhalden et Sickel au cours de l'hydrolyse de la caséine.

Si l'on compare donc les spectres d'absorption de l'ésérine et de la génésérine à ceux de leurs constituants (indol, tryptophane, scatol), étudiés par Ch. Dhéré (3) et par Friedli (4), on constate leur ressemblance, remarquant toutefois que, dans l'ésérine et la génésérine, le spectre est déplacé en entier vers le rouge, ceci provenant vraisemblablement de l'adjonction de groupements compliqués : uréthane et noyau pyrrolidique méthylé.

VI. *Alcaloïdes divers.*

Nous étudions, sous ce titre, certains alcaloïdes dont la constitution n'est pas établie d'une façon définitive ou est inconnue.

a) *Strychnine* et *brucine.* — Pour préciser la position des bandes d'absorption des spectres de ces substances, nous en avons repris l'examen qui avait été déjà fait par Hartley (5), et, en ce qui concerne seulement le sulfate de strychnine, par M. de Laet (6).

La *strychnine* $C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} = 334$ (F. 283°, Th. Schuchardt de Görlitz), examinée en solution alcoolique millinormale, a un spectre

(1) J. E. Purvis, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2771-2772.

(2) M. et M. Polonovski, Etudes sur les alcaloïdes de la fève de Calabar, mémoire XIII, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 1492 et mémoire XIV, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 744.

(3) Ch. Dhéré, Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultra-violets par les albuminoïdes, les protéides et leurs dérivés, p. 83, 84, 85, Fragnière, édit., Fribourg, 1909.

(4) H. Friedli, Absorption des rayons ultra-violets par les dérivés de l'hémoglobine, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, p. 908.

(5) *Phil. trans*, 1885, t. **176**, p. 471-521.

(6) *Loc. cit.*

présentant, dans la partie ultra-violette lointaine, une bande d'absorption qui s'étend de $\lambda = 2405$ à $\lambda = 2684,8$; l'intensité de l'absorption est forte, la bande apparaissant pour de très faibles épaisseurs ; l'ultra-violet extrême est absorbé sous 1 mm. d'épaisseur jusqu'à $\lambda = 2278,8$ et sous 2 mm. jusqu'à $\lambda = 2327,5$. Le point de rebroussement se trouve à $\lambda = 2382.2$.

La *brucine*, $C^{21}H^{20}(OCH^3)^2N^2O^2 = 394$ (F. 177-178° ; Billault) étudiée en solutions aqueuses millinormale et N/20000, et en solution alcoolique N/10000, a un spectre d'absorption présentant deux bandes ; l'une dans l'ultra-violet lointain, allant de $\lambda = 2424,2$ à $\lambda = 2840,7$; et, dans sa partie moyenne de $\lambda = 2493,4$ à $\lambda = 2831,6$; l'autre dans l'ultra-violet moyen, allant de $\lambda = 2858,5$ à $\lambda = 3154,3$, et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2873,4$ à $\lambda = 3154,3$; le premier point de rebroussement est à $\lambda = 2395,7$, le deuxième entre 2840,7 et 2858,5. L'ultra-violet extrême est absorbé jusqu'à $\lambda = 2382,2$ (courbes *fig.* 11).

Les spectres d'absorption de ces deux alcaloïdes sont donc nettement différents ; ceci indique que le noyau qui les constitue

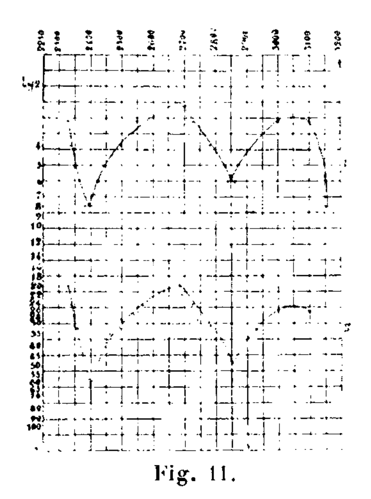


Fig. 11.

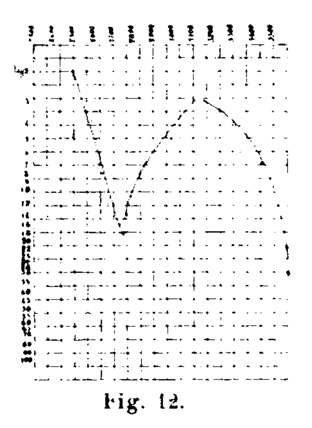


Fig. 12.

essentiellement n'est pas le même et l'on est amené légitimement à admettre le point de vue de Hartley (1) : le noyau prépondérant, dans la strychnine, serait le noyau pyridique, dans la brucine ce serait le noyau quinoléique. Au point de vue analytique, la méthode est très sensible : le spectre d'absorption de la brucine apparaît, en effet, très nettement dans une solution de concentration égale à N/10000.

b) *Ergotinine cristallisée.* — L'ergotinine cristallisée, qui répondrait à la formule $C^{35}H^{40}N^4O^6 = 612$ (C. Tanret) nous a été aimablement fournie par M. G. Tanret ; elle fond vers 205°. Nous avons étudié l'absorption produite par une solution alcoolique millinormale ; cette solution est restée incolore pendant toute la durée de

(1) Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, t. 3, p. 212.

l'expérience. Nous avons obtenu un spectre présentant, dans l'ultra-violet moyen, une large bande, qui s'étend de $\lambda = 2749,4$ à $\lambda = 3558,7$, et, dans sa partie moyenne, de $\lambda = 2783,8$ à $\lambda = 3526,1$. Le point de rebroussement est à $\lambda = 2746,6$. Pour mettre en évidence le spectre d'absorption de l'ergotinine, il faut au moins 15 cc. d'une solution alcoolique contenant 0.001836 d'alcaloïde (courbe *fig.* 12).

c) *Aconitine cristallisée.* — Nous avons repris l'étude déjà faite par Hartley (1) et de Laet (2), du spectre d'absorption de cet alcaloïde, en utilisant : une solution alcoolique N/1000 et une solution aqueuse N/10000 d'aconitine cristallisée pure, une solution aqueuse N/1000 de son azotate cristallisé.

L'aconitine, $C^{34}H^{47}NO^{11} = 644$, est l'acétyl-benzoylaconine ; l'échantillon employé fondait à 185-186° (Pharmacie Centrale de France). Son azotate fondait à 199°.

Le spectre de la base pure et celui de son nitrate sont peu différents l'un de l'autre ; le sel est seulement moins absorbant. Ce spectre présente deux bandes d'absorption : l'une, dans l'ultra-violet extrême, allant de $\lambda = 2254,8$ à $\lambda = 2327,5$; l'autre s'étendant de $\lambda = 2631,1$ à $\lambda = 2840,7$; il y a deux points de rebroussement, l'un pour $\lambda = 2612,0$, l'autre situé entre $\lambda = 2246,7$ et $\lambda = 2254,8$. La bande de l'ultra-violet extrême n'apparaît qu'avec la solution N/10000 (courbe *fig.* 13).

On constate la grande ressemblance qui existe entre les spectrogrammes et les courbes donnés par l'aconitine et ceux donnés par la cocaïne ou son chlorhydrate ; les points de rebroussement sont les mêmes ; aussi est-il légitime d'admettre, comme nous l'avons fait pour la cocaïne, que la forme du spectre d'absorption ultra-violet de l'aconitine est déterminée par la molécule acide benzoïque. Cette analogie des spectres de ces deux substances est regrettable, car on ne peut pas, comme l'on aurait pu l'espérer, trouver dans la spectrographie un moyen de recherche et d'identification toxicologiques de l'aconitine. Mais cette méthode constituera un élément supplémentaire de confirmation, lorsque les recherches chimiques et l'expérimentation physiologique auront déjà donné des résultats concordants.

VII. *Mélanges d'alcaloïdes.*

a) *Sédol.* — Le sédol, produit spécialisé de la Maison A. Buisson, de Paris, est une solution présentée en ampoules de 1 cc. pour injections hypodermiques, dont la composition indiquée est la suivante :

Scopolamine (bromhydrate)	0gr,0002
Morphine (chlorhydrate)	0gr,006
Sérum spartéiné à 2 0/0	1 cc.

Nous avons examiné une solution de ce produit préparée avec 2 cc. de sédol étendus à 100 cc. avec de l'eau distillée. L'expérience nous a montré que soit une solution de bromhydrate de scopo-

(1) KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, t. 3, p. 212 et p. 462.
(2) *Loc. cit.*

lamine, soit uue solution de sulfate de spartéine à des concentrations égales ou inférieures à N/1000, soit une solution de chlorure de sodium à 7 0/00 n'avaient aucun pouvoir absorbant sur les rayons ultra-violets. Seul, paraîtra donc, dans l'examen de la solution ci-dessus, le spectre du chlorhydrate de morphine; c'est ce que nous avons vérifié; le spectrogramme de la solution de sédol examinée et celui d'une solution de chlorhydrate de morphine N/1000 sont, en tous points comparables; il en est de même des courbes. qui sont superposables par translation; on constate en effet que le spectre de la solution de sédol étudiée représente le spectre d'une solution de chlorhydrate de morphine à une concencentration excessivement voisine de N/3000; or, notre solution renferme 0gr,012 de chlorhydrate de morphine, ce qui correspond à la concentration ci-dessus (courbes *fig.* 7).

Nous pouvons donc conclure de cette expérience que, dans un mélange d'alcaloïdes, dont un seul a un spectre nettement caractérisé, les autres présentant une absorption nulle ou peu sensible, il est possible d'y rechercher le premier, car c'est son spectre seul qui apparaît.

b) *Mélange de chlorhydrate de morphine et de narcotine.* — Nous avons examiné une solution aqueuse ayant la composition suivante :

Chlorhydrate de morphine.............	0gr,01875
Narcotine..	0gr,02065
HCl pur.............................	4 gttes
Eau distillée q. s. pour.............	100 cc.

Cette solution correspond, pour chacun des deux alcaloïdes, à une solution N/2000.

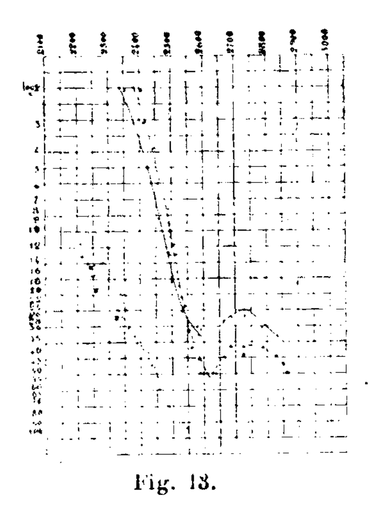


Fig. 13.

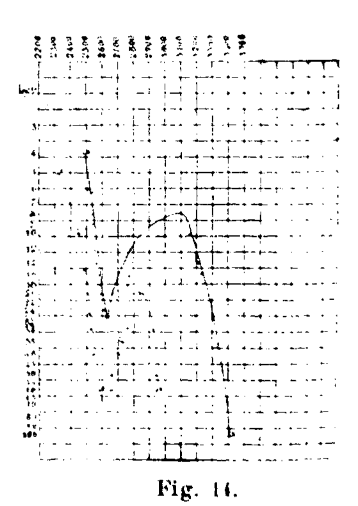


Fig. 14.

Son spectre d'absorption est caractérisé par une bande large, dans l'ultra-violet moyen, qui s'étend de λ = 2631,1 à λ = 3306; le

point de rebroussement est situé entre $\lambda = 2625,8$ et $\lambda = 2631,1$ (courbes *fig.* 14).

Le spectre d'absorption du chlorhydrate de morphine, déterminé dans les mêmes conditions d'expérience, présente, dans la même région spectrale, une bande étroite qui s'étend de $\lambda = 2666,7$ à $\lambda = 2954,0$; le point de rebroussement se trouve vers $\lambda = 2607,2$; l'absorption de cette région est en outre moins intense que celle produite par le mélange; de même celle de l'ultra-violet extrême. Le spectre de la narcotine a été établi par P. Steiner (1); il présente dans l'ultra-violet moyen, une bande très large et l'absorption est assez intense; l'ultra-violet extrême est aussi plus absorbé par la narcotine que par la morphine.

Il résulte de la comparaison de ces trois spectres que celui du mélange est assez semblable à celui de la narcotine; celle-ci, plus absorbante que la morphine a une influence prépondérante et conditionne donc l'allure du spectre du mélange.

Il nous est permis de conclure en outre de cette expérience que, lorsque dans un mélange de deux alcaloïdes, l'un a sur les rayons ultra-violets une action absorbante plus marquée que l'autre, cette action se produisant dans les mêmes régions du spectre, c'est le spectre du premier qui apparaît.

c) *Mélange de chlorhydrate de cocaïne et de novocaïne.* — Etant donnée la similitude des propriétés pharmacodynamiques de ces deux substances et la possibilité de substitution de la novocaïne au chlorhydrate de cocaïne, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner le spectre d'absorption d'une solution renfermant un mélange de ces deux substances; on devait déterminer ainsi, en outre, dans quel sens se modifieraient les spectres particuliers de chacune d'elles.

L'essai a été fait avec une solution aqueuse contenant dans 100 cc. d'eau distillée : 0gr,017 de chlorhydrate de cocaïne et 0gr,013625 de novocaïne, ce qui correspond pour chacun d'eux à une solution de concentration égale à N/2000.

Le spectre d'absorption de cette solution est caractérisé par une bande, située dans l'ultra-violet moyen, large, qui s'étend de $\lambda = 2539,0$ à $\lambda = 3178,1$; le point de rebroussement se trouve à $\lambda = 2533,7$, différent de ceux de la novocaïne et du chlorhydrate de cocaïne (courbes *fig.* 5 et 6).

Si l'on rapproche ce spectre de celui de la novocaïne d'une part, et de celui du chlorhydrate de cocaïne, d'autre part, on remarque qu'il en est très différent. On n'a donc pas à faire à l'un ou à l'autre de ces corps purs.

En outre d'une part, l'intensité de l'absorption, la largeur et la position de la bande de l'ultra-violet moyen démontrent que cette bande est due à la novocaïne; d'autre part, l'absorption de la partie ultra-violette extrême, plus forte que celle déterminée par une solution de novocaïne pure, dans les mêmes conditions de concentration, ressemble énormément à celle provoquée par une solution de chlorhydrate de cocaïne; c'est dont l'influence de ce dernier

(1) *Loc. cit.*

alcaloïde qui se manifeste dans l'absorption de l'ultra-violet extrême, et celle de la novocaïne dans l'absorption de l'ultra-violet moyen.

Ces substances, ayant une action absorbante différente, apparaissent donc ensemble distinctement, par certaines caractéristiques de leur spectre propre, dans un spectre de leur mélange.

VIII. *Glucosides.*

a) *Digitoxine. Digitonine.* — La *digitoxine* ($C^{34}H^{54}O^{11} = 638$, Kiliani) nous a été fournie par la Maison Hoffmann La Roche ; elle fondait à 241°. Nous avons étudié l'absorption produite par une solution alcoolique millinormale.

Hartley, en 1885, avait étudié l'absorption de la digitaline, sans spécifier de quelle digitaline il s'agissait (1). En 1921, de Laet a établi le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de digitaline (2).

La solution de digitoxine pure que nous avons examinée donne un spectre d'absorption sans bande; il se produit une absorption continue qui commence à $\lambda = 2221,1$ (pour 1 mm. d'épaisseur de solution) et augmente progressivement jusqu'à $\lambda = 2586,0$ (pour 100 millimètres) (courbes 15).

La *digitonine* ($C^{27}H^{46}O^{14} = 407$) n'absorbe les rayons ultra-violets que dans la partie ultra-violette extrême et encore faiblement ; son spectre a été étudié à l'aide d'une solution aqueuse millinormale.

b) *Strophantine.* — Le spectre d'absorption a été étudié avec des solutions aqueuses N/1000 et N/500.

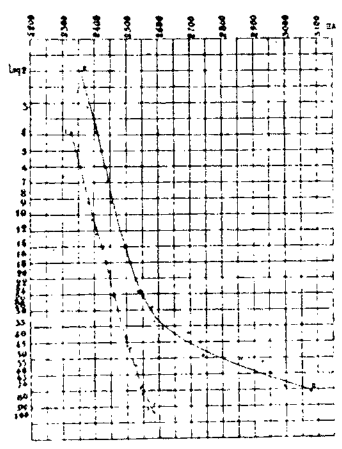


Fig. 15.

La *strophantine* examinée ($C^{31}H^{48}O^{12} = 612$, Arnaud), provenant de la Maison Merck, fondait à 185-187°.

Elle ne détermine pas de bandes d'absorption dans l'ultra-violet;

(1) Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, t. 3, p. 505.
(2) *Loc. cit.*

elle absorbe entièrement l'ultra-violet extrême, puis l'absorption continue, augmente progressivement à partir de $\lambda = 2327,5$ jusque vers $\lambda = 3075,8$ (courbe *fig.* 15).

Conclusions.

1° Nos courbes, construites suivant la méthode suggérée par Lord Rayleigh, sont représentatives de l'absorption produite par les substances étudiées et caractérisent ces dernières ;

2° Dans le cas de spectres à bandes, ces courbes ont la même forme ; elles sont caractérisées par un ou plusieurs points de rebroussement, déterminés par leur longueur d'onde et qui, généralement différents, sont spécifiques de l'alcaloïde.

Certains alcaloïdes possédant soit un même noyau, soit des groupements identiques présentent un même point de rebroussement. Dès lors, celui-ci n'est plus spécifique de l'alcaloïde, mais il permet de caractériser tel ou tel groupement fonctionnel ; par extension, il pourra quelquefois caractériser un groupe d'alcaloïdes (ex. : alcaloïdes du groupe de l'atropine) ;

3° Dans le cas de spectres sans bandes, présentant une absorption continue et progressive, c'est la courbe toute entière qui caractérise l'absorption ;

4° Nous avons pu, par la méthode spectrographique suivie, non seulement identifier et rechercher un alcaloïde ou un glucoside dans une solution, mais encore les caractériser dans un melange. Nous avons pu aussi doser une de ces substances, d'une façon suffisamment précise, par comparaison avec une solution témoin.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.)

N° 150. — Contribution à l'étude de l'acide molybdique et des molybdates (*Suite*) (1);

par MM. A. TRAVERS et MALAPRADE.

II. — Études des molybdates.

L'acide molybdique, même calciné, se dissout dans les lessives alcalines (hydrates ou carbonates) pour donner des molybdates. Les sels obtenus présentent comme les tungstates une composition parfois très embrouillée, parce qu'il cristallise très souvent comme nous le verrons, des mélanges de plusieurs molybdates. La complication se présente surtout dans le cas des sels alcalins. Ceux des métaux *lourds* ont une composition beaucoup plus simple, et dérivent exclusivement de l'ion normal $\overline{\overline{MoO^4}}$.

Parmi les molybdates alcalins on peut distinguer 5 groupes bien nets :

1. — Les molybdates très acides où le rapport du nombre de

(1) Voir ce *Bulletin*, p. 1408.

molécules de MoO^3 à celui de l'alcali (compté en M^2O) est supérieur à 4.

2. — Les tétramolybdates, où ce rapport est égal à 4.
3. — Les trimolybdates, où il est égal à 3.
4. — Les paramolybdates, où nous montrerons qu'il est égal à 7/3.
5. — Les molybdates normaux, où il est égal à 1.

Avant de décrire la préparation et la constitution de ces sels, nous indiquerons d'abord : 1° les procédés de dosage que nous avons employés; 2° la réaction colorée des molybdates avec le ferrocyanure, qui est un indicateur précieux de l'état des solutions.

1° *Dosage des molybdates alcalins.*

a) Sur les sels acides, octo, tétra, tri et paramolybdates, nous dosons :

1° MoO^3 total ; 2° MoO^3 que nous qualifierons de « libre » c'est-à-dire en excès par rapport à MoO^4M^2 ; 3° l'alcali (1) ; 4° l'eau.

b) Sur les sels neutres ou normaux, nous dosons :

MoO^3 total ; l'alcali ; l'eau, s'il y a lieu.

α) *Dosage de MoO^3 total.* — La meilleure méthode que nous ayons trouvée est la suivante : l'acide molybdique est précipité sous forme de sulfure, qui est grillé, et pesé en MoO^3; la précipitation complète est assez délicate. Nous l'obtenons facilement, en opérant de la façon suivante :

La solution de molybdate est additionnée d'acide sulfurique (10 0/0 environ *en poids*). Elle est saturée de H^2S à froid, dans une bouteille à pression, puis la bouteille est maintenue à l'intérieur du B.-M. pendant deux heures.

Si les conditions d'acidité et de saturation par H^2S ont été bien respectées, la précipitation est totale, la sulfure se décante parfaitement, la liqueur surnageante est tout à fait incolore, et le précipité se filtre, *se lave parfaitement, même à l'eau chaude.* La précipitation en milieu HCl est difficilement complète. Nous attribuons le succès de l'opération :

1° à l'accroissement de la concentration en ions soufre (sous pression) d'une part;

2° à l'action floculante de SO^4H^2, d'autre part. Il y a quelques difficultés à griller le sulfure; s'il est absolument sec, il fuse; on le grille humide, en le mettant d'abord à l'extérieur du moufle, on le rentre ensuite avec précaution dans le moufle porté à 400-500°. Il n'y a pas de volatilisation de MoO^3 à cette température.

On contrôle ensuite MoO^3 par titrage alcalimétrique.

Il n'y a pas intérêt à peser plus de 0gr,500 MoO^3.

On peut estimer la précision du dosage à 1/250 environ, et même à plus, si on est bien exercé.

Ce dosage de MoO^3 total, seul possible pour les molybdates

(1) Dans un certain nombre de cas nous avons dosé seulement MoO^3 libre et l'eau, et calculé l'alcali, et MoO^3 total.

normaux, n'est cependant pas le meilleur critère dans l'analyse des molybdates *acides*.

Remarque. — Dans le cas d'un molybdate acide d'ammoniaque, on peut avoir immédiatement MoO^3 total par calcination à 500°.

β. *Dosage de MoO^3 « libre »*. — Le dosage *alcalimétrique* de MoO^3 libre nous a rendu les plus grands services ; aucun des auteurs ayant étudié les molybdates ne l'a utilisé, et il constitue cependant l'un des meilleurs critères dans la détermination de la composition des molybdates *acides*. Sur les sels riches en eau de cristallisation, nous faisons le dosage après deshydratation à 250-300°, *pesée du résidu*, reprise par l'eau bouillante, et dosage alcalimétrique, *ramené au résidu solide*. Nous avons montré la légitimité de cette technique; grâce à cet artifice on peut distinguer deux compositions très voisines p. ex. $7\,MoO^3.3\,Na^2O$ et $12\,MoO^3.5\,Na^2O$.

Le dosage alcalimétrique est fait :

1° En présence de phtaléine, si le sel est un sel de potasse, ou de soude;

2° En présence de bromocrésol pourpre, si c'est un molybdate acide d'ammoniaque. La précision du dosage est de $0^{cc},05$ d'une potasse cinquième normale.

γ. *Dosage de l'eau.* — Il se fait par perte de poids vers 300°.

Si le sel est un molybdate d'ammoniaque, on mesure à la fois : $Am^2O + H^2O$.

δ. *Dosage des alcalis.* — 1° *Potasse ou soude.* — Après précipitation du sulfure, on concentre en platine et on pèse le sulfate.

2° *Ammoniaque.* — On dose l'ammoniaque à la façon habituelle : distillation de la *solution* du sel en présence d'un excès de MgO : on recueille NH^3 dans un excès de SO^4H^2 $n/5$ qu'on titre à l'hélianthine. On peut estimer qu'on a comme approximation le 1/200, si la prise est suffisamment elevée.

2. — *Etude de la réaction colorée des molybdates acides sur le ferrocyanure.*

Tous les molybdates acides, c'est-à-dire les octo, tétra, tri et paramolybdates donnent une réaction positive avec le ferrocyanure.

1° Les premiers, pour lesquels $\frac{MoO^3}{M^2O} > 4$ donnent une coloration brune intense même en milieu très dilué (quelques grammes de sel par litre).

2° Les tetra et les trimolybdates donnent une coloration plus faible, à teneur en MoO^3 total identique.

3° Les paramolybdates ne donnent une coloration brune *qu'en solution concentrée* (200 gr. au litre p. ex.) et avec un excès de ferrocyanure (10 à 15 gouttes d'une solution à 250 gr. par litre environ).

Les molybdates normaux, dérivant de l'anion MoO^4, même en

solution extrêmement concentrée (1), *ne donnent pas du tout de coloration brune avec le ferrocyanure.*

Nous avons indiqué que cette coloration paraissait due aux molécules entières de $(4\,MoO^3.O)H^2$, plutôt qu'à l'anion $(4\,MoO^3O)$.

Nous en déduisons que les solutions des molybdates très acides, où $\frac{MoO^3}{M^2O} > 4$, renferment une concentration notable d'acide tétramolybdique libre; elles sont fortement dissociées en solution; on verra qu'on ne peut faire recristalliser ces sels par évaporation de leurs solutions.

Les solutions de tétramolybdates donnant une coloration brune très nette, quoique plus faible que la précédente (aux mêmes concentrations en MoO^3 total), nous en déduisons qu'elles renferment aussi de l'acide tétramolybdique: mais la dissociation de ces sels est faible, on verra que certains d'entre eux du moins peuvent être recristallisés de leurs solutions.

Quant à la coloration donnée par les tri et les paramolybdates, elle se ramène à la même origine. Nous montrerons en effet plus loin que ces sels dérivent d'ions complexes, formés à partir des deux seuls ions $(4\,MoO^3O)$ et (MoO^4), avec lesquels ils sont en équilibre.

La présence dans ces solutions d'un peu de tétramolybdate permet de comprendre, d'une part, que la réaction avec le ferrocyanure soit positive, et d'une part qu'elle ne soit sensible qu'en milieu concentré. L'étude détaillée de cette réaction colorée dans chaque cas sera rappelée au cours de l'étude des divers sels.

Molybdates très acides.

On trouve décrits dans la littérature : des décamolybdates p. ex. $10MoO^3.Na^2O.xH^2O$; des octomolybdates p. ex. $8MoO^3.Na^2O\ xH^2O$.

On obtient des sels de ce type, quand on traite des solutions de paramolybdate d'ammoniaque du commerce, par de l'acide nitrique étendu.

Nous avons, par exemple, obtenu l'octomolybdate d'ammoniaque en versant dans une solution de paramolybdate d'ammoniaque du commerce (250 gr. au litre), de l'acide nitrique dilué (2 N) *jusqu'à prise en masse.* Le précipité lavé abondamment à l'eau froide, a été analysé après séchage à l'air sur plaque poreuse.

Sa composition se rapproche de $8MoO^3.Am^2O.7H^2O$.

On a en effet :

Analyse. — Trouvé : MoO^3 0/0, 85,6; Am^2O 0/0, 3,85. — Calculé : MoO^3 0/0, 86,6 ; Am^2O 0/0, 3,9.

Le dosage *direct* de l'eau n'est pas possible. La perte de poids à 450° donne la somme $Am^2O + H^2O$; elle est un peu supérieure à

(1) On peut avoir des concentrations énormes.

celle que donne la formule ci-dessus (14 au lieu de 13,4). Le sel obtenu renfermerait un peu plus d'eau.

En variant *assez peu* les conditions de préparation nous sommes tombés sur des sels différents.

Par exemple nous avons obtenu : $12\,MoO^3.Am^2O.12H^2O$ et $9\,MoO^3Am^2O\,14\,H^2O$ [MoO^3 : 80,8 ; Am^2O : 3,22].

Ces divers sels acides sont tous très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, mais *ne peuvent être recristallisés de leurs solutions.* A l'état solide, ils sont lentement altérés à la lumière, *comme MoO^3*, en donnant des traces d'oxyde bleu. Il semble qu'on doive les considérer comme des produits d'addition de MoO^3 anhydre avec le tétramolybdate $4\,MoO^3.Am^2O$ dont l'individualité, comme nous le verrons, est très nette.

Tétramolybdates.

D'après Ullik (1), on obtiendrait le tétramolybdate de soude en décomposant la solution *assez concentrée* (?) de MoO^4Na^2 par la quantité *calculée* de HCl ; le précipité est lavé à l'eau froide. En répétant ces expériences, nous sommes tombés non pas sur le tétramolybdate, mais sur le trimolybdate. $3MoO^3Na^2O.7H^2O$, ou des mélanges de tri et de tétramolybdate.

La raison de l'échec tient probablement à l'emploi de solutions *concentrées* de molybdate normal ; nous montrerons en effet que les trimolybdates dérivent d'un ion complexe $(3\,MoO^3O)^{=}$, formé à partir d'ions tétramolybdiques et d'ions normaux.

$$(1) \qquad 2(4MoO^3.O)^{=} + MoO^4{}^{=} \rightleftarrows 3(3MoO^3.O)^{=}$$

Les ions tétramolybdiques formés par action de l'acide sur le sel normal peuvent réagir sur les ions $MoO^4{}^{=}$ en équilibre avec eux ; la réaction (1) se trouve favorisée par la concentration initiale élevée en ions $MoO^4{}^{=}$.

Nous avons réussi à obtenir assez commodément les tétramolybdates de potasse de soude par dissolution de $MoO^3.2\,H^2O$, dans une lessive alcaline chaude de soude ou de carbonate, *renfermant un excès de $MoO^3 2\,H^2O$* par rapport à la composition $4MoO^3.Na^2O$ (2), environ 1/5 par rapport à la proportion théorique.

La liqueur est filtrée pour séparer l'acide molybdique non dissous, puis précipitée par addition d'alcool à 95 0/0. Le sel obtenu, en cristaux très fins, est séché à l'air sur plaque poreuse. L'excès d'acide molybdique est destiné à reculer la dissociation du tétramolybdate en acide tétramolybdique et molybdate normal

(1) *Ann. Chem.*, 1867, t. **144**, p. 325.

(2) Par exemple on dissout 24 gr. de dihydrate dans 90 cc. d'une solution de CO^3Na^2 (M/4 à 60°).

$4(4MoO^3O) + 3H^2O \rightleftarrows 4MoO^4 + 3(4MoO^3.H^2O)$, cet acide est soluble dans l'alcool; le molybdate normal en équilibre reste dissous en raison de sa concentration relativement faible, et de la dilution finale de l'alcool. Le sel précipité est par suite pur (au 1/200 environ).

Malheureusement le rendement de l'opération est relativement faible (de l'ordre de 50 0/0).

Analyse du sel de Na fraîchement préparé : $4MoO^3.Na^2O.7H^2O$.

	Trouvé	Calculé
MoO^3 libre sur le sel anhydre...	67,2	67,28
H^2O 0/0	15.8	16,5
MoO^3 total sur le sel hydraté...	75.6	75,3

Le sel s'effleurit lentement à l'air (1) et perd son eau au-dessus de SO^4H^2.

Le tétramolybdate de potasse s'effleurit aussi lentement à l'air et encore plus facilement au-dessus de SO^4H^2. Fraîchement préparé il renferme 3 mol. d'eau; après un séjour de 6 mois au-dessus de SO^4H^2 il ne renferme plus que 1, $5H^2O$.

Remarque. — Nous avons remarqué, au cours de cette préparation des tétramolybdates de K et de Na (précipitation par l'alcool) que la liqueur filtrée *était nettement colorée* en jaune; l'acide tétramolybdique libre s'y trouverait (?) sous forme de variété jaune.

Solubilité des tétramolybdates de potasse et de soude. — I. *Tétramolybdate de K.* — Nous avons trouvé à 15° une solubilité de 10 gr. par litre comptée en sel anhydre $4MoO^3.K^2O$ (celle du trimolybdate est nettement plus faible, 2gr,2 par litre).

II. *Tétramolybdate de Na.* — La solubilité de ce sel est beaucoup plus grande que celle du précédent. On trouve à 15° une solubilité de 77 gr. par litre, comptée en sel anhydre.

Tétramolybdate d'ammoniaque.

Ce sel est l'un des tétramolybdates les plus faciles à préparer, et les mieux caractérisés; la méthode indiquée par Wempe (2) fournit un sel cristallisé, et assez pur. La décomposition par l'ammoniaque du *dimolybdomalate* d'ammoniaque de M. Darmois (3) fournit en particulier de *très beaux cristaux* ayant aussi la composition exacte.

Les échantillons divers de ce sel que nous avons obtenus ont renfermé soit 3, soit 2 molécules d'eau, soit des valeurs intermédiaires, en général inférieures à 3. *Cette eau est d'hydratation*, s'en va complètement à froid au-dessus de SO^4H^2, tandis qu'il ne

(1) Au bout d'un jour il ne renferme plus que 5 à 6 mol. d'eau.
(2) *Zeit. anorg. Chem.*, 1912, t. 78, p. 298.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 643.

part pas du tout d'ammoniac ; NH^3 part seulement par calcination à 450°.

Voici quelques analyses de tétramolybdate d'ammoniaque :

	MoO^3	Am^2O	Formule
(1)	86,15	7,79	$4MoO^3.1Am^2O.1,51H^2O$
	85,71	7,65	$4MoO^3.1Am^2O.2,5H^2O$
	85,74	7,70	

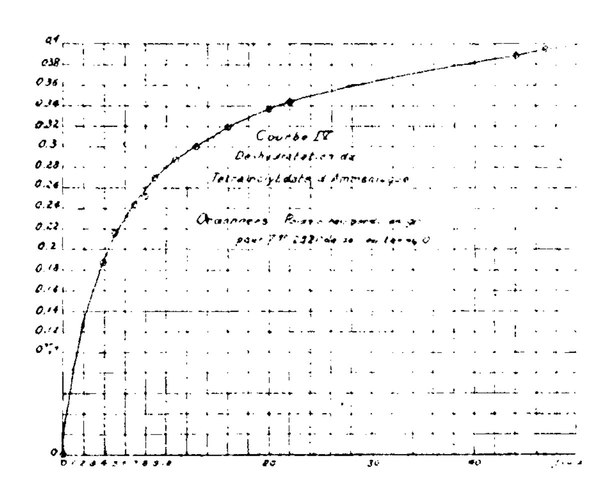
Solubilité. — Ce sel est un peu moins soluble que le trimolybdate d'ammoniaque. Nous avons trouvé à 15° (1) :

Solubilité du trimolybdate........ 11 gr./litre
(comptée en sel anhydre)

Solubilité du tétramolybdate 9gr,5/litre
(comptée en sel anhydre)

On comprend alors pourquoi la préparation de Wempe (act. de HCl *calculé* sur le paramolybdate d'ammoniaque) permet de l'obtenir sans difficulté. Le tétramolybdate moins soluble précipite seul, alors que le contraire a lieu dans la préparation des tétramolybdates de soude et de potasse (à partir des molybdates normaux et de HCl *calculé*).

Déshydratation du tétramolybdate d'ammoniaque. — Ce sel perd son eau au-dessus de H^2SO^4.



(1) Les vitesses de dissolution sont très faibles, et on n'atteint l'équilibre qu'après une agitation prolongée. Ce sel peut rester très facilement en sursaturation, c'est ainsi qu'on peut atteindre des solubilités nettement plus élevées (25 gr. par litre).

Sel de départ : MoO^3, 85,64; Am^2O, 7,66; H^2O (diff.), 6,70.

Mis au-dessus de H^2SO^4 le 9 mars 1925.

Analysé le 28 septembre 1925. MoO^3 : 91,34 ; par Am^2O : 8,22 ; H^2O (par diff.) : 0,44. Il est donc devenu pratiquement anhydre.

La courbe de déshydratation en fonction du temps est donnée ci-dessus. (Courbe IV.)

Autre échantillon, laissé à l'air :

Analyse le 22 septembre 1925. MoO^3 : 89,38; Am^2O : 8,10; (par diff.) H^2O : 2,52.

Cryoscopie dans l'eau du tétramolybdate d'ammoniaque. — On a dissous $0^{gr},7$ de $4\,MoO^3.Am^2O.3\,H^2O$ dans 25 cc. d'eau chaude, soit $25^{g},6$ de sel anhydre par litre. La solution faite à chaud est restée *sursaturée à froid.*

L'abaissement observé est de 0°17, connu seulement à 0°,02 près. Le poids moléculaire de $4\,MoO^3.Am^2O = 628$:

$$\Delta\theta \text{ calc.} = 0°,075 \qquad \frac{\Delta\theta \text{ obs.}}{\Delta\theta \text{ calc.}} = \frac{0,17}{0,075} = 2,3$$

pour les valeurs de $\Delta\theta$ correspondant à l'erreur absolue maxima 0°,19, 0°,15, ce rapport varie de 2,55 à 2.

Ces chiffres sont d'accord avec la constitution $(4\,\underset{--}{MoO^3}.O)\underset{\pm}{Am^2}$,

l'ionisation n'étant pas complète.

Dans l'hypothèse d'un sel $4\,MoO^3.Am^2O.3\,H^2O$ où l'eau serait de constitution. P. M. = 682.

$$\Delta\theta \text{ calc.} = 0°,0685 \qquad \text{d'où : } \frac{\Delta\theta \text{ obs.}}{\Delta\theta \text{ calc.}} = 2,48$$

La cryoscopie ne permet donc pas de décider si l'eau est d'hydratation ou non, car on ne connait pas le degré d'ionisation avec assez de précision.

Remarque. — La mesure du P_H des solutions de tétramolybdate à la concentration indiquée donne C_H voisin de 1/5000. Il n'y a donc pas à tenir compte du nombre des ions hydrogène dans l'expérience cryoscopique.

Tétramolybdate de Ba.

Ce sel n'a pas encore été décrit. On pouvait espérer l'obtenir par action d'un sel soluble de baryum sur la solution de tétramolybdate d'ammoniaque. Nous sommes tombés sur le trimolybdate.

Nous n'avons réussi à obtenir un produit pur que par la méthode suivante :

On décompose la solution de métatungstate de Ba : $4\,TuO^3.BaO.9\,H^2O$ par la solution d'acide tétramolybdique ($MoO^3.2\,H^2O$ dans l'eau) vers 70°. La réaction est lente, mais le sel précipité, microcristallin, est pur. Ou lave à l'eau tiède, l'analyse lui donne la

composition : $4MoO^3.BaO.9H^2O$ tout à fait analogue à celle du métatungstate correspondant.

Analyse. — Calculé : MoO^3 0/0 libre sur le sel hydraté, 49,6 ; H^2O 0/0, 18,15; BaO 0/0, 17,17. — Trouvé : 49,5; 17,8 et 17.

En traitant la solution de $MoO^3.2H^2O$ par une quantité insuffisante de baryte (par rapport à la composition $4MoO^3.BaO$), nous sommes tombés sur des mélanges de tétra- et de trimolybdate.
La solubilité de ces deux sels est très faible et voisine.

Propriétés générales des tétramolybdates.

1° Ces sels sont peu solubles à froid, beaucoup plus solubles à chaud. Ceux d'ammoniaque et de soude recristallisent par refroidissement, celui de potasse se décompose et donne du trimolybdate.
2° Tous s'effleurissent à l'air.
3° En solution, ils sont partiellement dissociés en acide tétramolybdique et en molybdates normaux (1) :

$$(1) \quad 4(4MoO^3.Na^2O) + 3H^2O \rightleftarrows 3(4MoO^3H^2O) + 4MoO^4Na^2$$

on peut caractériser la présence des *molécules* d'acide tétramolybdique par la réaction au ferrocyanure.
La coloration observée est d'autant plus intense que la concentration en tétramolybdate est plus élevée, comme le veut l'équilibre (2); en élevant la température, on augmente la proportion de tétramolybdate en solution, et corrélativement celle de l'acide tétramolybdique formé.
Expériences avec le tétramolybdate d'ammoniaque :

Concentration en tétramolybdate	Acide tétramolybdique libre (2) dosé au ferrocyanure
gr	gr
0,85 par litre	0,12
2,37 —	0,34
3,78 —	0,54

La concentration en acide tétramolybdique libre est proportionnelle à la concentration en sel dissous.
Conséquence relative à la préparation des tétramolybdates. — La dissociation partielle de ces sels en acide tétramolybdique et molybdate normal montre que pour les obtenir purs il y a intérêt à utiliser un excès d'acide tétramolybdique.
Différence avec les métatungstates. — Les métatungstates alca-

(1) Nous avons indiqué que telle était la raison du manque de netteté du virage dans la neutralisation au quart de l'acide.
(2) Le dosage colorimétrique avec le ferrocyanure n'est précis que pour les faibles teneurs.

lins obtenus par digestion prolongée de $TuO^3.H^2O$ jaune dans les solutions bouillantes de tungstate normal, TuO^4Na^2 par exemple, présentent une individualité beaucoup plus marquée que les métamolybdates, de même que $4\,TuO^3.H^2O$ se différencie nettement de $4\,MoO^3\,H^2O$.

a) En solution ils ne sont pratiquement pas dissociés; en effet HCl à froid n'y précipite pas l'acide tunsgtique jaune, *réaction spécifique de l'ion normal* $\overline{\overline{TuO^4}}$.

Il n'en est pas de même à chaud : si on prolonge l'attaque par HCl concentré au bain de sable (120°), l'ion complexe $\overline{\overline{(4\,TuO^3.O)}}$ est partiellement décomposé, et il précipite $TuO^3.H^2O$ jaune.

b) De même la potasse ne décompose que *très lentement à froid* le métatungstate, tandis que le métamolybdate l'est instantanément.

Hormis ces différences de stabilité, les deux sels ont exactement la même constitution.

Cette constitution se retrouve dans les composés complexes que donnent les 2 acides métamolybdique et métatungstique avec SiO^2, B^2O^3, P^2O^5, etc.

La préparation des acides silico, phosphotungstiques ou de leurs sels, ne réussit que si on passe intermédiairement par l'acide métatungstique.

Par analogie, il est naturel de penser que c'est l'acide métamolybdique (beaucoup plus facile à obtenir que $4\,TuO^3.H^2O$) qui rentre de même dans la constitution des acides silico, phospho, boromolybdique. La formule de ces acides devient dans cette hypothèse extrêmement simple.

$$PO^4H^3.3(4\,MoO^3.H^2O)$$
$$SiO^2.3(\quad —\quad)$$
$$BO^3H^3.3(\qquad)$$

Ce sont des produits d'addition (ou plutôt des complexes) où les constituants sont dans des rapports *simples* 1 : 3.

Les dimolybdomalates de M. Darmois rentrent vraisemblablement dans le même cas, l'acide dimolybdomalique (1) aurait pour formule $(4\,MoO^3.H^2O).2\,C^4H^6O^5$.

Remarque. — Il existe dans la série de l'acide sulfurique des sels de *formule* comparable à celle des tétramolybdates.

P. ex. dans l'étude de l'équilibre ternaire (2) $SO^4Na^2.SO^4H^2.H^2O$, on trouve le sel $SO^4Na^2.3SO^4H^2$ mais il n'existe qu'en présence d'une eau-mère de composition *différente*.

La solution possède les caractères des sulfates, il n'y a pas de complexe.

Trimolybdates.

Les trimolybdates alcalins sont relativement faciles à préparer, en raison de leur *solubilité relativement faible*. Le moins soluble

(1) L'auteur lui donne la formule $(4\,MoO^3.2\,C^4H^4O^5)H^4$ différant de H^2O en moins de la précédente.

(2) *Zeit. anorg. Chem.*, 1906, t. 49, p. 356. — *Ibid.* 1909, t. 61, p. 91.

des trois sels alcalins (K, Na, NH^4), est celui de potassium. A la température de 15°, sa solubilité est de 2gr,2 par litre, comptés en sel anhydre : $3MoO^3.K^2O$. Mais il *reste facilement en sursaturation*, c'est ainsi qu'on peut préparer des solutions à 18 gr. par litre, à partir de solutions d'acide molybdique et de potasse en quantité théorique; il faut une agitation d'une dizaine d'heures pour faire cesser la sursaturation.

Les trimolybdates de soude et d'ammoniaque sont nettement plus solubles, et on s'explique ainsi, que l'on puisse obtenir plus facilement les tétramolybdates de soude et d'ammoniaque à partir des molybdates normaux, traités par la quantité *calculée* de HCl.

Préparation des trimolybdates.

1° $3MoO^3.K^2O.3H^2O$. — On obtient *très facilement* ce sel soit par dissolution de $MoO^3.2H^2O$ dans la quantité théorique de potasse à l'ébullition et refroidissement, soit par traitement d'une solution de molybdate normal MoO^4K^2 par un acide, jusqu'à coloration rose de l'hélianthine. Le sel obtenu est lavé à l'eau froide et séché à l'air sur plaque poreuse.

L'analyse confirme la composition ci-dessus.

Analyse. — Trouvé K^2O 0/0, 16.8; MoO^3 libre 0/0, 49.4; H^2O 0/0, 9.4. — Calculé : 16.3, 49.5, 9.3.

L'alcool reprécipite de la solution aqueuse un sel de même composition. Le sel anhydre, repris par l'eau bouillante, se dissout, et donne à concentration égale le même P_H que la solution du sel hydraté.

2° $3MoO^3.Am^2O.H^2O$. — *a*) Les solutions très concentrées (300 gr. au litre) de paramolybdate d'ammoniaque du commerce abandonnent avec le temps (au bout de plusieurs mois) des croûtes microcristallines qui correspondent à la composition indiquée.

b) Par concentration à 100° des solutions de tétramolybdate d'ammoniaque il précipite du trimolybdate d'ammoniaque.

c) Dans la préparation du tétramolybdate d'ammoniaque d'après Wempe (act. de HCl calculé sur le paramolybdate d'ammoniaque) on précipite parfois un mélange de trimolybdate d'ammoniaque, et de tétramolybdate d'ammoniaque. Par ex. on a dissous 100 gr. de Para Am, dans 200 cc. d'eau chaude, on a ajouté HCl jusqu'à coloration rose de l'hélianthine. Le précipité cristallin, lavé à l'eau froide, a donné : MoO^3 0/0, 83,24; Am^2O 0/0, 8,76; soit : 3,43 MoO^3, 1 Am^2O, 2,64 H^2O.

En redissolvant le sel obtenu dans de l'eau bouillante, il reste un louche qu'on filtre. La partie claire, *évaporée au B.-M.*, donne MoO^3 0/0, 91,25; Am^2O 0/0, 0,06; H^2O 0/0, 0,7, soit 4,02 MoO^3, 1 Am^2O, c'est-à-dire le tétramolybdate *presque anhydre*, obtenu par voie humide à 100°. La plus faible solubilité du tétramolybdate, que nous avons indiquée plus haut, explique que la cristallisation fractionnée ait permis de l'obtenir pur. Mais les solubilités des tétramolybdate et du trimolybdate d'ammoniaque n'étant pas très

différentes d'une part, *ces deux sels restant facilement en sursaturation* d'autre part, on conçoit qu'on puisse précipiter parfois un mélange de tétra et de trimolybdates. Une redissolution suivie d'une concentration au B.-M. permet de les séparer.

3° *Trimolybdate de soude.* — *a*) Quand on prépare à chaud du paramolybdate de soude, avec les proportions théoriques de MoO^3 et de Na^2O, on obtient par refroidissement en même temps que de très beaux cristaux de paramolybdate de soude, des flocons blancs, d'apparence non cristalline, qui sont constitués par du trimolybdate de soude.

b) Quand on concentre à chaud (100°) des solutions de tétramolybdate, il précipite à partir d'une certaine concentration du trimolybdate $3MoO^3.Na^2O.7H^2O$.

Ce sel lavé à l'eau tiède, et analysé donne :

Analyse. — Trouvé : MoO^3 libre 0/0, 46,5; H^2O 0/0, 20,2; MoO^3 total 0/0, 69,5. — Calculé : 46.3, 29.3, 69,6.

Nous remarquerons que ce sel se forme, surtout en milieu *concentré*, nous en verrons l'explication.

c) Quand on traite une solution de molybdate neutre par HCl, jusqu'à coloration de l'hélianthine, on précipite un mélange de tri et de tétramolybdate.

Constitution des trimolybdates.

Les difficultés de préparation des tétramolybdates en général, et les divers modes de préparation des trimolybdates s'expliquent très simplement dans l'hypothèse suivante :

Les trimolybdates dériveraient d'un ion complexe $(3MoO^3.O)^{=}$, formé par l'union d'ions complexes tétramolybdique et d'ions normaux :

$$(1) \qquad 2(4MoO^3.O)^{=} + MoO^{4\,=} \rightleftarrows 3(3MoO^3.O)^{=}$$

l'ion complexe trimolybdique étant *partiellement dissocié en ses ions composants*.

En effet :

1. — La réaction positive avec le ferrocyanure est une conséquence de la présence d'ions tétramolybdiques dans la solution. Nous avons vu en effet que cet ion, par réaction sur l'eau, donnait l'équilibre :

$$(2) \qquad 4(4MoO^3.O)^{=} + 3H^2O \rightleftarrows 4MoO^{4\,=} + 3(4MoO^3.H^2O)$$

Les molécules d'acide tétramolybdique formé donnent avec le ferrocyanure la coloration brune.

2. — L'équilibre (2) se déplace, de gauche à droite, par élévation de la température; l'accroissement corrélatif de la concentration en

ions $\overline{\overline{MoO^4}}$ favorise la réaction (1) de gauche à droite, surtout si la solution est riche en ions $(\overline{\overline{4MoO^3.O}})$ et explique la précipitation du trimolybdate par ébullition des solutions *concentrées* de tétramolybdates.

3. — Quand on verse dans une solution de molybdate normal un acide fort quelconque, on a en équilibre des ions $\overline{\overline{MoO^4}}$ et des ions tétramolybdiques $(\overline{\overline{4MoO^3.O}})$, suivant la réaction :

$$6HCl + 4MoO^4K^2 \rightleftarrows (4MoO^3.O)K^2 + 6KCl + 3H^2O$$

En raison de l'équilibre (1), on a aussi des ions trimolybdiques $(\overline{\overline{3MoO^3.O}})$. Suivant la solubilité du tri ou du tétramolybdate considéré, on précipitera l'un ou l'autre en traitant la solution de molybdate normal par la quautité de HCl calculée.

Remarque. — Il importe d'insister sur la facile sursaturation des trimolybdates.

Les solutions très *concentrées* de paramolybdate d'ammoniaque, par exemple, déposent *très lentement* du trimolybdate, en *croûtes* caractéristiques, ce dépôt se poursuit pendant plusieurs mois.

Paramolybdates.

Les paramolybdates alcalins forment le groupe le plus étudié des molybdates.

Quand on évapore des solutions d'acide molybdique dans l'ammoniaque en excès on tombe sur le paramolybdate d'ammoniaque, et non sur le molybdate neutre; c'est le sel commercial.

La préparation du paramolybdate de soude n'offre pas non plus de difficultés : on l'obtient 1° en dissolvant $MoO^3.2H^2O$ dans la quantité de soude théorique, et évaporant la solution; 2° en traitant le molybdate neutre par NO^3H (1) tant que le précipité de trimolybdate formé peut se redissoudre; on évapore la liqueur obtenue. Il cristallise en *très beaux cristaux* monocliniques, efflorescents à l'air. Ces cristaux déshydratés au-dessous de 200-250° se redissolvent dans l'eau chaude, et donnent une solution de même P_H que la solution du sel hydraté à même concentration en MoO^3 total.

La préparation du paramolybdate de potasse est au contraire plus délicate, nous y reviendrons plus loin.

Les solutions de paramolybdate d'ammoniaque et de paramolybdate de soude, précipitées par l'alcool donnent un *sel de même composition*. Ces sels recristallisent de leurs solutions; le clairçage n'entraîne aucune modification de leur constitution; la composition reste la même que les cristaux obtenus l'aient été par cristallisation lente ou troublée.

(1) Delafontaine, *Arch. phys. nat.*, 1865, t. 23, p. 14.

Il semble donc bien que l'on ait affaire à une espèce chimique définie, à moins que l'on ait des cristaux mixtes de deux constituants A et B, déposés d'une eau-mère de même composition (1).

La première hypothèse paraît la plus probable comme on va le voir. La composition de ces paramolydates a été très discutée.

Formule du paramolybdate de soude. — Delafontaine en 1865 a proposé la formule : $7MoO^3.3Na^2O.nH^2O$.

Ce sel cristalliserait avec 22 molécules d'eau. L'auteur a dosé MoO^3 total, Na^2O et H^2O.

Zenker (2) lui avait donné la formule : $9MoO^3.4Na^2O.28H^2O$. Gentele la formule : $Na^2O.2MoO^3.7H^2O$.

Plus récemment Copaux a indiqué la formule $Na^6[MoO^4(Mo^2O^7)^3]$ identique à celle de Delafontaine, et dérivant d'un acide molybdique hexavalent $Mo(OH)^6$, inconnu d'ailleurs comme $S(OH)^6$.

Rosenheim (3) le fait dériver d'un acide aqueux hypothétique $H^{10}(H^2O)^6$ où chaque atome d'oxygène peut être remplacé par un groupement bivalent $\underline{MoO^4}$ ou $\underline{Mo^2O^7} = Na^5H^5[H^2(MoO^4)^6]$ analogue à $12MoO^3.5Na^2O.7H^2O + 39H^2O$.

Les divergences sont assez grandes, mais il est à remarquer que tous les auteurs jusqu'ici ont dosé MoO^3 *total*, la soude et l'eau ; or l'acide molybdique total est peu différent quelle que soit la formule employée.

En effet :

	MoO^3	H^2O	Na^2O
Formule de Delafontaine $7MoO^3.3Na^2O.22H^2O$..	63,4	24,9	11,7
— de Gentele $2MoO^3.Na^2O.7H^2O$.........	60,5	26,45	13,05
— de Rosenheim $12MoO^3.5Na^2O.37H^2O$ ..	63,9	24,6	11,45
— de Zenker $9MoO^3.4Na^2O.28H^2O$.......	63,28	24,6	12,1

Si on excepte la formule nettement aberrante de Gentele, l'acide molybdique total est presque identique aux erreurs d'expérience près, dans les trois autres formules. Nous avons vu en effet que la précision maxima du dosage de MoO^3 sur laquelle on puisse compter avec sécurité était de l'ordre du 1/200 ; or, les chiffres de MoO^3 de Delafontaine et de Zenker sont identiques à 1/600. Ceux de Delafontaine et de Rosenheim diffèrent de 1/125. Les

(1) En construisant la courbe isotherme de coordonnées ; abscisses : titre $\frac{(A)}{A+B}$ des cristaux, et de l'eau-mère en équilibre ; ordonnées : concentration *globale* de la solution en sels A et B, les deux courbes auraient même tgte Hle pour la composition du paramolybdate.

(2) *Journ. prak. Ch.*, 1853, p. 486.

(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1916, t. **96**, p. 139.

écarts sur l'eau sont aussi de l'ordre des erreurs expérimentales, *car le sel est efforescent* et des traces de déshydratation peuvent expliquer l'écart de 3/250. Quant au dosage de Na^2O a la suite de celui du molybdène, il est assez délicat, et on ne peut guère compter que sur le 1/150; toutefois l'écart entre les chiffres *théoriques* des 3 formules dépasse évidemment l'erreur expérimentale.

Si, au lieu de doser MoO^3 total sur le sel hydraté, on dose, sur le sel déshydraté à 250-390°. l'acide molybdique que nous avons appelé libre, c'est-à-dire en excès par rapport à la composition $MoO^3.Na^2O$, on peut espérer préciser la vraie formule du sel. En effet ce dosage, beaucoup plus simple que le dosage au sulfure et extrêmement net, peut être affirmé à moins du 1/250; or les formuules diverses donnent :

	Delafontaine	Rosenheim	Zenker
MoO^5 libre sur le sel anhydre..	48,24	49,5	46,6

Les deux chiffres les plus voisins, ceux de Delafontaine et de Rosenheim diffèrent du 1/40: on peut donc espérer pouvoir décider de la formule d'après l'analyse d'un produit pur. Or nous avons trouvé :

Sel cristallisé par refroidissement lent :

MoO^3 libre sur sel anhydre.

48,4	48,35	48,21	48,34

On peut affirmer le 1/250 si la quantité de potasse utilisée est au moins de 15 cc., ce qui est le cas de nos mesures.

Les chiffres obtenus sont donc identiques, aux erreurs d'expérience près, au résultat donné par le schéma de Delafontaine. Nous considérons donc que *cette formule seule représente fidèlement la composition.*

Cryoscopie du paramolybdate de soude.

La cryoscopie du paramolybdate de soude a été faite dans le mélange invariant ($t = 32°,45$) : SO^4Na^2 anhydre, $SO^4Na^2.10H^2O$ (pt de transition) par MM. Darmois et Pierret. Ces auteurs ont trouvé pour poids moléculaire, $M = 1060$.

En effet l'abaissement à l'origine $\left(\frac{\Delta\theta}{C}\right)_0$ a été trouvé égal à 0,0316, la constante de liquide cryoscopique est égale à 33,7 (valeur moyenne) (1).

On en tire :

$$M = \frac{33,7}{0,0318} = 1060$$

(1) Cette valeur est connue à moins du 1/100.

Ce nombre se rapproche beaucoup plus de la formule de Delafontaine que de celle de Rosenheim ou de Zenker :

	M
$7MoO^3.3Na^2O$	1194
$12MoO^3.5Na^2O$	2039
$9MoO^3.4Na^2O$	1544

Formule du paramolybdate d'ammoniaque.

On a proposé pour le paramolybdate d'ammoniaque les mêmes formules que pour celui de soude.

D'après le schéma de Delafontaine $7MoO^3.3Am^2O.4H^2O$, MoO^3 total = 81,55 0/0.

D'après celui de Rosenheim : $12MoO^3.5Am^2O.7H^2O$, MoO^3 total = 81,74.

Le dosage de MoO^3 *total* ne permet donc pas plus de décider de l'une ou l'autre formule, que dans le cas du paramolybdate de soude.

Le dosage de Am^2O semble devoir permettre de conclure ; en effet, on a :

Formule Delafontaine Am^2O	12,62
Formule de Rosenheim Am^2O	12,29

l'écart dépasse les erreurs d'expériences.

Nous avons refait avec le plus grand soin la détermination de Am^2O sur divers sels, *a*) obtenus par cristallisation lente ou troublée, *b*) sur des sels recristallisés plusieurs fois.

Tous nos chiffres se sont échelonnés entre 12,3 et 12,12.

Les mêmes sels maintenus un mois au-dessus de SO^4H^2 nous ont donné encore 12,4 on se rapproche donc davantage du schéma de Rosenheim que de celui de Delafontaine.

Le dosage de l'eau ne peut être fait que par différence (1), et on ne peut en faire état pour la discussion de la formule.

Dans ce cas, nous avons eu encore recours au dosage de MoO^3 libre, mais *sur le sel hydraté* cette fois.

Il peut être fait alcalimétriquement en utilisant comme indicateur le bromocrésol pourpre.

Or, nous avons trouvé : 48 0/0, tandis que MoO^3 libre calculé donne :

Delafontaine	46,60
Rosenheim	47,68

Le nombre trouvé se rapproche du schéma de Rosenheim et non de celui de Delafontaine. *Le sel analysé est nettement plus acide que ne l'indique la formule $7MoO^3.3Am^2O$*, ce qui est en accord avec le dosage de Am^2O (moyenne 12,35, au lieu de 12,62).

(1) A cause du départ simultané de Am^2O et H^2O.

L'eau de ce sel ne s'en va pas au-dessus de SO^4H^2. Par maintien au-dessus de SO^4H^2, pendant trois semaines, nous n'avons constaté aucune perte ds poids.

Posternak (1) aurait isolé le sel anhydre *cristallisé*, qui redissous dans l'eau redonne le sel ordinaire. L'eau ne serait pas de constitution.

Cryoscopie du paramolybdate d'ammoniaque.

1° *Dans le sulfate de soude.* — MM. Darmois et Pierret ont fait la cryoscopie du paramolybdate d'ammoniaque dans le sulfate de soude.

Ils ont trouvé :

Abaissement à l'origine........... $\left(\frac{\Delta\theta}{c}\right)_0 = 0,205$

Poids moléculaire apparent....... $\frac{33,7}{0,205} = 164$

Il se produit dans le cas présent une décomposition entre le sulfate de soude et le paramolybdate d'ammoniaque :

$$x SO^4Na^2 + \text{paramolybd. Am} \longrightarrow \text{paramolybd. de Na} + x SO^4Am^2$$

admettons la décomposition complète, et la formule de Delafontaine $(MoO^4)^7Am^6H^8$; à une molécule de paramolybdate d'ammonium correspondraient : 1 moléc. de paramolybdate de soude, donnant un abaissement simple (2) et 3 molécules de SO^4Am^2, donnant chacune un abaissement double. Le poids moleculaire réel serait $164 \times 7 = 1148$.

La formule de Delafontaine donne 1236, en supposant l'eau de constitution, et 1161 en supposant l'eau d'hydratation.

Celle de Rosenheim donne au contraire uu P. M. beaucoup trop élevé.

L'interprétation donnée suppose : 1° une réaction totale entre le sulfate de soude et le paramolybdate d'ammoniaque;

2° La formation du sel double SO^4NaAm, d'ailleurs connu :

$$SO^4Na^2.SO^4Am^2 = 2SO^4NaAm$$

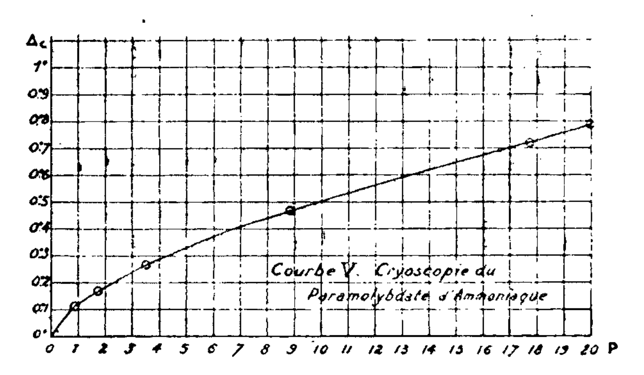
à 1 molécule de SO^4Am^2 ajoutée au solvant (SO^4Na^2), correspondent 2 molécules de sel double, par suite un abaissement double; remarquons que la 1re hypothèse ne peut être vérifiée, et qu'il est, par suite, difficile de tirer une conclusion nette de ces expériences.

2° *Cryoscopie dans l'eau.* — Nous avons fait la cryoscopie dans

(1) *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 1059.

(2) V. plus haut, cryosc. du paramolybdate de Na.

l'eau; nous donnons ci-dessous la courbe des abaissements en fonction de la concentration. (Courbe V).



Pour le calcul du P. M. nous croyons plus sûr d'utiliser les mesures faites pour de faibles concentrations (p. ex. 17gr,76 de sel au litre, soit 10gr,7 de sel anhydre) bien que l'abaissement observé soit seulement de 0°,17; nous verrons plus loin, en effet, que les solutions *concentrées* sont partiellement dissociées, et renferment de l'acide tétramolybdique libre; le nombre de molécules présentes en solution est plus difficile à préciser d'une part, et d'autre part, l'ionisation a beaucoup moins de chances d'être complète :

$\Delta\theta$ obs $= 0°,17$ connus à $0°,02$ près

$\Delta\theta$ calc. $= 0°,0262$ en admettant $7MoO^3.3Am^2O$

$\frac{\Delta\theta \text{ obs.}}{\Delta\theta \text{ calc.}} = 6,5$, on aurait 7 ions, ce qu'explique la constitution

$(7MoO^3.3O)Am^6$:

1 ion complexe, l'ion paramolybdique $(7MoO^3.3O)^{------}$

6 ions $\overset{}{\underset{+}{Am}}$

dans l'hypothèse d'une ionisation totale.

Au contraire, si on adopte le schéma de Rosenheim :

Δc calc. $= 0°,015$

$\frac{\Delta c \text{ obs.}}{\Delta c \text{ calc.}} = 11,2$ ce rapport n'est connu qu'à 14 0/0 de sa valeur on pourrait donc admettre l'hypothèse de 11 ions qui serait d'accord avec le schéma :

$$(12MoO^3.5O)Am^{10}$$

La cryoscopie dans l'eau ne permet donc pas non plus de décider de l'une ou l'autre formule.

Remarque. — La composition $12MoO^3 . 5Am^2O.7H^2O$ pourrait s'expliquer par des cristaux mixtes de para d'Am véritable, $7MoO^3.3Am^2O.7H^2O$, avec du trimolybdate $3Am^2O.Am^2O.2H^2O$ plus acide.

P. ex. le mélange 90 paramolybdate, 10 trimolybdate donne $Am^2O = 12,36$ 0/0, précisément égal à la valeur moyenne trouvée.

Ces cristaux mixtes seraient en équilibre, pendant tout le cours de leur dépôt, avec une eau-mère de même composition, ce qui expliquerait que leur composition ne change pas par une recristallisation.

Paramolybdate de potasse.

Le paramolybdate de potasse a été décrit par Svandberg et Struve, qui recommandent de ne pas le laver à l'eau, mais seulement de l'exprimer. Delafontaine lui a donné la formule $7MoO^3. 3K^2O.4H^2O$.

Nous avons essayé plusieurs modes de préparation :

a) **Par action de $MoO^3.2H^2O$ sur CO^3K^2; avec** 10 gr. **de** $MoO^3.2H^2O$, et 7 ou 8 gr. (1) de CO^3K^2 dans 200 cc. **nous avons obtenu un sel** de **composition :**

MoO^3 libre	12,5	12,4
H^2O	5,67	5,55
MoO^3 totol	73,9	73,8
K^2O	20,1	20,6

$$\frac{K^2O}{MoO^3} = \frac{1}{2,25}$$

on a la formule :

$$7MoO^3.3K^2O.4H^2O$$

Avec 6 gr. seulement de CO^3K^2 on tombe sur le trimolybdate, il faut donc un excès net d'alcali par rapport à la théorie.

Quand la solution est trop concentrée, il y a toujours tendance à la formation du trimolybdate, surtout à chaud.

b) Par action de HCl sur MoO^4K^2; une étude systématique avec des proportions croissantes de HCl pour une concentration donnée de MoO^4K^2 a fourni des sels où le rapport $\frac{MoO^3}{K^2O}$ s'est montré oscillant.

Expériences : 10 gr. de MoO^4K^2 dans 25 cc. d'eau chaude :

a) 2 cc. HCl à 40 0/0 :

$$\frac{MoO^3}{K^2O} \text{ dans le sel obtenu : } \frac{7}{3} = 2,33$$

(1) La proportion théorique de CO^3K^2 est de 4 gr.

b) 3 cc. HCl :

$$\frac{MoO^3}{K^2O} = \frac{11.6}{5} = 2,32$$

c) 4 cc. HCl :

$$\frac{MoO^3}{K^2O} = 2,37$$

d) 5 cc. HCl :

$$\frac{MoO^3}{K^2O} = 3,6$$

Junius (1) a proposé la formule $12MoO^3.5K^2O.7H^2O$:

où :

$$\frac{MoO^3}{K^2O} = 2,4$$

On voit que les sels obtenus ont une composition intermédiaire entre celle de Delafontaine et celle de Junius. Peut-être obtient-on des cristaux mixtes de véritable paramolybdate (ion complexe ($7MoO^3.3O$) et de trimolybdate.

Les sels obtenus ne peuvent être recristallisés de leurs solutions, et précipitent du trimolybdate, ce qui explique la précaution déjà signalée par Svanberg de ne pas les laver.

Paramolybdates mixtes de K et de NH^4.

En cherchant à préparer le paramolybdate de potasse à partir de celui d'ammoniaque, nous sommes tombés sur des sels *mixtes*, dont la formule cadre très bien avec le schéma de Delafontaine.

a) Action d'une solution très concentrée de KI sur le paramolybdate d'ammoniaque dissous dans le minimum d'eau chaude. (35 gr. de KI pour 30 gr. de Para d'Am).

On obtient immédiatement à froid de beaux cristaux très fins. On lave à l'eau, puis à l'alcool pour éliminer KI et on sèche à l'air :

$$\frac{MoO^3}{Am^2O + K^2O} = 2,325$$

Am^2O	2,71 0/0
MoO^3 total	75,6
K^2O	14,6

b) Action du paramolybdate d'ammoniaque sur MoO^4K^2.

On fait réagir *à froid* une solution concentrée de para d'ammoniaque (200 gr. au litre), sur une solution également concentrée (500 gr. au litre) de MoO^4K^2.

Le volume de la solution de Para Am variant de 50 à 300 cc.

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 46, p. 434.

pour un même volume (100 cc. de MoO^4K^2), on obtient des sels mixtes où la proportion de Am^2O varie de 0,59 à 3,08 0/0, et qui cependant présentent tous un rapport $\frac{MoO^3}{Am^2O + K^2O}$ constant, égal à :

2,33 2,34 2,34 2,33 2,34

On obtient donc à moins de 1/200 la composition du paramolybdate de Delafontaine.

Les oscillations de composition constatées dans la préparation du paramolybdate de potasse, ne se présentent plus.

Ces sels mixtes dérivés de l'ion complexe ($\underline{7MoO^3.3O}$) ne peuvent pas être recristallisés de leur solution, pas plus que le paramolybdate de potasse.

Remarque. — La constance du rapport $\frac{\text{anhydride}}{\text{base}} = 7/3$, dans le paramolybdate de soude, dans les paramolybdates mixtes de potasse et d'ammoniaque, plaide en faveur de l'existence d'un anion complexe paramolybdique.

Constitution des paramolybdates.

1. — Nous avons vu que les paramolybdates de soude et d'ammoniaque pouvaient être : *a*) recristallisés de leur solution; *b*) précipités par l'alcool, sans changer de composition; *c*) on les obtient d'autre part par cristallisation de solutions, ayant une composition assez différente de celle du sel solide; par exemple une solution ayant la composition de bimolybdate de soude $2MoO^3.Na^2O$, évaporée, ou précipitée par l'alcool, donne exclusivement du paramolybdate, et *non du bimolybdate.* Par contre, en milieu plus acide, correspondant au P_H du trimolybdate, on précipite ce dernier sel, moins soluble que le paramolybdate. On a vu d'autre part que le paramolybdate d'ammoniaque s'obtenait par évaporation des solutions de molybdate neutre, ou de solutions renfermant une teneur en ammoniaque intermédiaire entre celle du paramolybdate et MoO^4Am^2 (p. ex. celle de MoO^4AmH). Le paramolybdate de potasse ne peut au contraire être recristallisé de ses solutions : il se décompose, et précipite du trimolybdate. Son individualité en solution paraît moins marquée que celle des précédents. Il en est de même des paramolybdates mixtes de K et NH^4.

2. — Les solutions étendues des 3 paramolybdates alcalins (20 gr. au litre par exemple comptés en sel anhydre), ne renferment que très peu d'acide tétramolybdique libre. La réaction colorée obtenue avec $(CN)^6FeK^4$ est faible. *Au contraire les solutions concentrées* (200 gr. au litre p. ex.) *donnent une coloration intense* (1),

(1) On ajoutera une dizaine de gouttes d'une solution concentrée de ferrocyanure à 250 gr. au litre à quelques centimètre cubes (3 à 5 cc.) de la solution de paramolybdate.

et sont par conséquent nettement dissociées; en particulier, à concentration égale en MoO^3 total, le paramolybdate de potasse donne une réaction plus accentuée que celui de soude.

La dissociation est fonction de la concentration.

Nous retrouvons donc pour les paramolybdates la même propriété que pour les tétra et trimolybdates. Il est naturel de se demander si les solutions de tous ces sels ne renferment pas un ion commun, l'ion tétramolybdique. Nous avons vu que cette hypothèse permettait d'éclairer la constitution des trimolybdates. Nous croyons qu'elle peut expliquer aussi celle des paramolybdates.

Admettons pour l'instant la formule unique des paramolybdates : $7MoO^3, 3M^2O$.

Ces sels dériveraient d'un ion complexe l'ion heptamolybdique $(7MoO^3).3O$ en équilibre en solution avec les deux ions : tétramolybdique d'une part, ion normal MoO^4 d'autre part.

$$(1) \qquad 3(7MoO^3.3O) \rightleftarrows 4(4MoO^3.O) + 5(MoO^4)$$

L'ion paramolybdique serait plus stable, moins dissocié en ses constituants dans le sel de soude que dans celui de potasse, *mais il y aurait toujours un équilibre entre les trois formes d'ions*, comme en témoigne la coloration avec le ferrocyanure, conséquence de la réaction :

$$(2) \qquad 4(4MoO^3.O) + 3H^2O \rightleftarrows 3(4MoO^3.H^2O) + 4MoO^4$$

La réaction (2) de gauche à droite est d'autant plus importante que la réaction (1) l'est elle-même dans le même sens, c'est-à-dire que la concentration en paramolybdate est plus élevée.

Entre les ions MoO^4 et $(4MoO^3.O)$ libérés, peut aussi se produire la réaction de formation de l'ion trimolybdique $(3MoO^3.O)$, et si la solubilité du trimolybdate est très faible, *comme c'est le cas pour celui de potasse*, ce sel précipitera. On explique ainsi les anomalies apparentes du paramolybdate de K, ne pouvant recristalliser de ses solutions, sans précipiter $3MoO^3.K^2O$.

Essais de préparation par voie humide des bimolybdates : $2MoO^3.M^2O$.

Nous avons essayé de préparer les bimolybdates alcalins.

1. — Nous n'avons pas réussi à obtenir celui d'ammoniaque, ni par voie sèche (abandon à l'air de $MoO^4(NH^4)^2$), ni par voie humide. On tombe sur le paramolybdate.

2. — Celui de soude est décrit. On peut l'obtenir par fusion. Il

est nettement mis en évidence sur le diagramme thermique MoO^3, MO^4Na^2 (1). Mais en cherchant à l'obtenir par voie humide, évaporation de la solution de 2 $MoO^3.Na^2O$, ou traitement de MoO^3 par la quantité théorique de soude caustique en solution, nous sommes tombés sur du paramolybdate.

Ce sel paraît ne pas être en équilibre avec une phase liquide de même composition, exactement comme le bisulfate de soude. L'étude du diagramme ternaire H^2O, MoO^3, MoO^4Na^2, permettrait seule de dire s'il est possible de l'obtenir par voie humide, et dans quelles conditions (composition de la phase liquide). C'est ainsi qu'on a pu isoler (2) SO^4Na^2, SO^4H^2. $2H^2O$.

Bimolybdate de potasse. — Ce sel paraît avoir été obtenu par *fusion* de $2MoO^3$ avec une molécule de CO^3Na^2 (Svandberg et Struve); mais d'après les mêmes auteurs, quand on le dissout dans l'eau, on obtient du trimolybdate de potasse, très peu soluble. Nous avons réussi à obtenir *par voie humide* un sel *mixte* ayant la composition :

$$2MoO^3.1(K^2O + Am^2O).H^2O$$

Ou traite 50 gr. paramolybdate d'ammoniaque par 30 gr. de KOH (3) dans 250 cc. d'eau à l'ébullition.

On traite 50 gr. paramolybdate d'ammoniaque par 30 gr. de KOH (3) dans 250 cc. d'eau à l'ébullition.

Analyse. — Am^2O, 0,46 0/0; $H^2O + Am^2O$, 5,82; H^2O (par diff.), 4,62; MoO^3 libre, 37,7; MoO^3 total, 72,2.

ce qui correspond à la formule ci-dessus.

Au contraire, soit par action de MoO^3 sur KOH, soit par action de HCl *calculé* sur MoO^4K^2, on tombe soit sur du para, soit sur du trimolybdate. Les solutions du sel mixte obtenu s'hydrolysent d'ailleurs déjà à froid, plus rapidement à l'ébullition, en précipitant du trimolybdate de potasse.

Remarque. — Le sel $2MoO^3.K^2O$ *obtenu par fusion* cristallise par refroidissement en donnant des cristaux d'un aspect particulier (4), nettement différent de la forme en aiguilles, donnée par le para et le trimolybdate fondus.

En résumé les bimolybdates de soude et de potasse peuvent s'obtenir par fusion; mais on ne peut les faire cristalliser à partir de la dissolution du sel anhydre.

En présence d'ammoniaque, nous avons pu cependant isoler par voie humide un bimolybdate mixte.

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 58, p. 217 (Grosschuff).
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. 61, p. 91 et 1906, t. 49, p. 356.
(3) La solution renferme un excès de KOH par rapport à la composition $2MoO^3.K^2O$ mais pas assez pour avoir MoO^4K^2 c'est-à-dire chasser toute l'ammoniaque.
(4) Aspect d'un carrelage.

Molybdates neutres.

Les molybdates neutres ou molybdates normaux dérivent de l'ion divalent $\underline{MoO^4}$, analogue à $\underline{SO^4}$.

On connaît les molybdates neutres d'un *grand nombre de métaux*, certains comme celui de plomb se trouvent dans la nature; ce dernier constitue un minerai, la wulfénite.

Les molybdates alcalins s'obtiennent en traitant MoO^3 hydraté ou non, par l'alcali théorique. Les molybdates de potasse et de soude ne subissent en effet aucune hydrolyse, même à l'ébullition ce qui permet, nous l'avons vu, de doser alcalimétriquement MoO^3. Il n'en est pas de même de celui d'ammoniaque, ce qui s'explique par la plus faible basicité de NH^4OH.

Le molybdate neutre d'ammoniaque peut être obtenu commodément en neutralisant MoO^3 par l'ammoniaque en excès, et précipitant par l'alcool. On l'obtient anhydre, isomorphe du chromate, du séléniate d'ammoniaque.

Il se dissocie à l'air, à l'état solide, et perd de l'ammoniaque. Nous avons suivi pendant plusieurs mois la perte d'ammoniaque au-dessus SO^4H^2, sans obtenir une limite déterminée.

Au bout de 2 mois, Am^2O	14,7 0/0
Au bout de 12 mois, Am^2O.............	11,2
(Dans $3MoO^3.Am^2O$), Am^2O............	10,75

Il semble que l'on tende vers le trimolybdate.

Les solutions de ce sel, évaporées, perdent aussi de l'ammoniaque et donnent, comme nous l'avons vu, du paramolybdate.

Molybdates des métaux lourds.

Les métaux lourds donnent seulement des molybdates normaux (1); on a décrit le paramolybdate de Ba, et nous avons préparé le tri et le tétramolybdate de ce métal.

On peut se demander pourquoi les bases des métaux lourds donnent seulement des molybdates normaux.

Il est probable que le fait tient à leur plus grande insolubilité. Nous savons que l'ion tétramolybdique réagit sur l'eau suivant :

$$(1) \qquad 4(\underline{4MoO^3.O}) + 3H^2O \rightleftarrows 3(4MoO^3.H^2O) + 4\underline{MoO^4}$$

Si le produit de solubilité du molybdate neutre est très faible, l'équilibre est détruit, et il précipite exclusivement du molybdate neutre. D'après la constitution que nous supposons aux tri et paramolybdates, les équilibres :

$$3(\underline{3MoO^3.O}) \rightleftarrows 2(\underline{4MoO^3.O}) + \underline{MoO^4}$$

$$3(\underline{7MoO^3.3O}) \rightleftarrows 5\underline{MoO^4} + 4\underline{MoO^3.O}$$

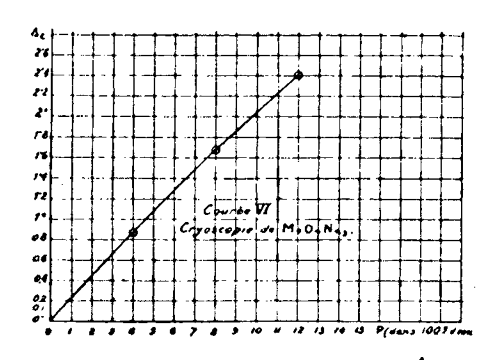
sont détruits par suite de la rupture de l'équilibre (1), et il ne précipite dans tous les cas que du molybdate neutre.

Propriétés des molybdates neutres alcalins.

Les molybdates de soude et de potasse, et surtout ce dernier, sont extrêmement solubles même dans l'eau froide, et pourraient être utilisés comme liqueurs lourdes en minéralogie.

Les solutions de molybdate de potasse cristallisent difficilement en raison de la grande solubilité de ce sel; les dernières traces d'eau s'en vont difficilement. L'alcool versé sur une solution très concentrée de molybdate de potasse ne se mélange *pas du tout* avec lui. Le sel de soude cristallise plus facilement; il a $2 H^2O$, d'hydratation qu'il perd entièrement à 100°. Il est isomorphe du tungstate neutre de soude, mais non du sulfate.

Cryoscopie dans l'eau du molybdate de soude. — Nous donnons la courbe (courbe VI) des abaissements en fonction de la concen-



tration; c'est dans ce cas une droite.

Expérience : 3 gr. de MoO^4Na^2 dans 25 cc. soit 120 gr. au litre :

Δθ observé	2°,41
Δθ calculé	1°,07
$\frac{\Delta\theta \text{ observé}}{\Delta\theta \text{ calculé}}$	2,25

ce qui s'explique avec une ionisation incomplète ($\gamma = 0{,}62$).

2. *Molybdate de K.* — 0gr,298 dans 25 cc. eau soit 110gr,2 litre :

Δθ observé	2°,5
Δθ calculé	0°,93
$\frac{\Delta\theta \text{ observé}}{\Delta\theta \text{ calculé}}$	2,7

qui est d'accord avec la formule MoO^4K^2.

(1) Junius, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 46, p. 428.

Molybdates doubles normaux.

1. — Les molybdates neutres alcalins forment avec MoO^4Mg des sels doubles, isomorphes des sulfates doubles de la série magnésienne (1) :

$$MoO^4Mg.MoO^4K^2,6H^2O$$

2. — Traube (2) a signalé le sel double :

$$3MoO^4Na^2.MoO^4Li^2$$

analogue à la glasérite, $3SO^4K^2.SO^4Na^2$.

3. — Delafontaine a préparé (3) :

$$2MoO^4Na^2.MoO^4K^2 + 14H^2O$$

En récupérant des molybdates acides de potasse que nous avions neutralisés par de la soude, nous avons obtenu de très beaux cristaux dans lesquels (4) le rapport $\frac{Na}{K}$ n'est pas simple. Par recristallisation nous avons obtenu une nouvelle composition qui est celle de Delafontaine. Il est possible qu'il existe toute une série de cristaux mixtes des molybdates neutres de soude et de potasse, dont quelques-uns seulement peuvent être recristallisés de leurs solutions.

Remarque. — D'après Posternak les molybdates normaux devraient être formulés $(MoO^3.K^2O)^3$.

Nous venons de voir au contraire que la cryoscopie dans l'eau était d'accord avec la formule simple $MoO^3.K^2O$; il existe bien des sels doubles du type $(MoO^3)^3.(Na^2O)^2.K^2O$, mais nous ne comprenons pas l'argnment de l'auteur :

« Si le molybdate normal d'ammoniaque était analogue à $SO^4(NH^4)^2$, il devrait être assez stable, or, il perd la moitié (?) de son ammoniaque à la température ordinaire, *ce qui ne saurait surprendre dans l'hypothèse du trimolybdate* » $(MoO^3)^3.(Am^2O)^3$.

(1) Ullik, *Lieb. Ann.*, 1876, p. 368.
(2) *Zeit. f. Krystall.*, t. **26**, p. 643.
(3) Delafontaine, *Arch. Soc. Phys. et Nat.*, 1865, t. **23**, p. 8.
(4) Analyse des cristaux obtenus :

MoO^3 0/0	56.6	48.6	50.6
H^2O 0/0	17.5	28.1	24.6
Sulfates alcalins (sur 1 gr.)	0gr,578	0gr,512	0gr,532
$\frac{Na^2O}{K^2O}$	7.35	3.7	2.72

2. — Dans l'hypothèse de Posternak, on aurait :

$$\Delta\theta \text{ calculé} = 0°,31$$
$$\frac{\Delta\theta \text{ obs.}}{\Delta\theta \text{ calc.}} = 8$$

il y aurait *au moins* 8 ions, alors que la formule ($MoO^3.K^2O$) ne permet d'en prévoir que 7.

III. — Réaction du malate neutre de soude sur les divers molybdates de soude. Étude polarimétrique.

Nous avons été amenés à étudier cette réaction dans l'espoir de pouvoir caractériser l'un ou l'autre des deux ions tétramolybdique, et ion normal.

M. Darmois (1) a montré tout l'intérêt des combinaisons de l'acide molybdique avec l'acide malique et les malates. Dans l'étude qui suit, nous avons recherché exclusivement quelle était l'action des divers molybdates de Na sur le malate neutre de Na.

1. — *Action du molybdate neutre de Na sur le malate neutre de Na.*

Les expériences ont porté sur deux solutions de concentrations différentes, et pour lesquelles le rapport $\frac{\text{malate}}{MoO^3}$ a varié de 7 à 0,5.

a) $\frac{\text{malate}}{MoO^3} = 7$; solution de malate à 240 gr./litre

la rotation observée, pour une longueur de 20 cm., est la suivante :

Malate seul............	α vert (2) $= -3°$
Malate + MoO^4Na^2.....	α vert $= -2°,22'$

b) $\frac{\text{malate}}{MoO^3} = 0,5$; solution de malate à 22 gr./litre

Malate seul............	α vert $= -24'$
Malate + MoO^4Na^2.....	α vert $= -14'$

Dans les deux cas, il y a diminution *faible* de la rotation gauche.

Ces résultats sont tout à fait d'accord avec ceux qu'on peut extrapoler à partir des expériences de M. Darmois (*J. de phys.*, 1923, p. 68).

Leur interprétation paraît assez claire. En effet l'addition au malate neutre d'un sel neutre à la phtaléine, comme PO^4HNa^2 (3).

(1) *C. R.*, 1921, t. **171**, p. 121.
(2) Les expériences ont été faites avec la raie verte du mercure.
(3) On a employé la même concentration moléculaire qu'avec MoO^4Na^2.

produit un abaissement faible de la rotation gauche, *un peu plus petit que dans le cas de* MoO^4Na^2. Le sel ajouté a vraisemblablement une action purement physique dans la solution : tout se passe comme s'il y avait accroissement d'activité des ions H (1) par déshydratation de ces ions : l'action d'un sel aussi soluble que MoO^4Na^2 s'accorde bien avec une explication de ce genre. Une telle hypothèse a été aussi soutenue dans des cas analogues par M. de Mallemann (2).

II. — *Action du malate neutre sur le tétramolybdate de soude.*

Nous avons fait trois séries d'expériences :

a) Rapport $\frac{\text{malate}}{MoO^3}$ voisin de 7.
b) — — égal à 2.
c) — — égal à 0,5.

a) Solution de malate neutre à (240 gr. au litre) :

Malate seul........................	α vert = — 3°
Mélange malate tétramolybdate...	α vert = — 9°,21′

b) Solution de malate neutre à (88 gr./litre) :

Malate seul........................	α vert = — 1°,20′
Mélange malate, tétramolybdate..	α vert = — 8°,32′

c) Solution de malate neutre à (22 gr./litre) :

Malate seul........................	α vert = — 24°
Malate + tétramolybdate.........	α vert = + 11°,14′

Ainsi suivant la valeur du rapport $\frac{\text{malate}}{MoO^3}$ on peut obtenir des résultats entièrement différents.

La variation du pouvoir rotatoire s'explique très certainement dans ce cas par une réaction chimique (3). Si le rapport est $\geqslant 2$,

(1) L'accroissement de C_H de la solution est accompagné aussi d'une diminution de la rotation gauche,

(2) *Journ. phys.*, 1923, p. 33.

(3) Nous avons vu que les solutions de tétramolybdate renfermaient en *équilibre* des ions tétramolybdiques des ions normaux et des molécules d'acide tétramolybdique :

$$4[\underline{4MoO^3.O}] + 3H^2O \rightleftarrows 3[4MoO^3.H^2O] + 4[\underline{MoO^4}]$$

la variation du pouvoir rotatoire s'explique par la rupture de cet équilibre.

c'est-à-dire si la formation du molybdodimalate lévogyre de M. Darmois est possible, on observe un accroissement considérable de la rotation gauche, vraisemblablement parce que la proportion de ce composé dans les conditions indiquées est plus élevée.

Si ce rapport est égal à 1/2, il y a renversement du sens de la rotation, et formation du composé dextrogyre, le dimolybdomalate. Les variations observées ne sont pas dues à l'acidité du tétramolybdate; en effet l'addition au malate neutre d'une solution de bisulfate de soude, donnant un même P_H, entraîne seulement une faible diminution de la rotation gauche, comme dans le cas de l'effet de sel.

Les résultats obtenus ne permettent malheureusement pas de caractériser sûrement l'anion tétramolybdique, car l'addition de malate neutre à du tétramolybdate de soude conduit en effet à des équilibres, *différents suivant les conditions initiales*.

III. — *Action des trimolybdates, paramolybdates sur le malate neutre.*

A concentration égale en MoO^3 total, les trimolybdates produisent une variation de α moindre que les tétramolybdates, et les paramolybdates une variation moindre que les trimolybdates; mais pour chacun de ces sels, le sens de la variation de la rotation, se modifie toujours avec la valeur du rapport $\frac{\text{malate}}{MoO^3}$.

La constitution que nous attribuons aux tri et aux paramolybdates nous paraît donc confirmée.

Voici les résultats observés sur les mélanges respectifs de malate neutre avec les divers molybdates.

Série *a* :

$\frac{\text{Malate}}{MoO^3}$		α vert		
= 7	Tétra...	$-$ 9°12′		
	Tri.....	$-$ 7,46		
	Para....	$-$ 6,46		

Série *b* :

$\frac{\text{Malate}}{MoO^3}$		α vert	α_J	$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$
= 2	Tétra...	$-$ 8°32′	$-$ 7°26′	1,15
	Para....	$-$ 5,50	$-$ 5,6′	1,14

Série *c* :

$\frac{\text{Malate}}{MoO^3}$		α vert	α_J	$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$
= 0,5	Tétra...	+ 11°44′	10°8′	1,15
	Tri.....	+ 9,40	8,18′	1,16
	Para....	+ 4,50	4,10	1,16

CONCLUSIONS

Nous résumerons seulement les résultats nouveaux auxquels nous sommes parvenus.

1. — Nous avons montré que la solution de MoO^3 cristallisé dans l'eau bouillante redonnait par évaporation MoO^3 cristallisé.

La courbe de solubilité doit donc présenter une branche relative à MoO^3 comme corps de dépôt.

2. — Nous n'avons pu éclaircir complètement l'état de MoO^3 dans les solutions de cet anhydride ou de ses hydrates.

La cryoscopie dans l'eau donne des abaissements trop faibles (1) pour qu'on puisse calculer avec sécurité le degré d'association, connaissant le P_H des solutions. Mais il est à peu près certain qu'*il existe dans la solution deux espèces de molécules*, les unes incolores, peu oxydantes, les autres jaunes pâle, nettement oxydantes vis-à-vis du ferrocyanure. Les premières donnent une coloration intense avec ce réactif, due à un produit d'addition entre l'acide ferrocyanhydrique et l'acide molybdique.

3. — La courbe de neutralisation met en évidence 2 virages, l'un à la neutralisation au 1/4 de MoO^3, l'autre à la neutralisation complète. Le molybdate MoO^4Na^2 formé est tout à fait neutre à la phtaléine, comme SO^4Na^2, TuO^4Na^2.

Le virage au 1/4 correspond à la neutralisation de l'acide tétramolybdique, présent dans les solutions.

Le reste de la neutralisation correspond à une *décomposition du tétramolybdate formé*. On retrouvera dans le chapitre correspondant les arguments relatifs à cette conclusion.

4. — Pour un rapport $\frac{MoO^3}{Bases}$ fixé, il n'existe qu'un seul état en solution.

5. — Tous les molybdates peuvent s'expliquer en les dérivant de *2 ions seulement* :

L'ion tétramolybdique $(4\,MoO^3.\underset{--}{O})$ qu'on pourrait appeler métamolybdique par analogie avec l'acide métatungstique.

L'ion normal $(\underset{--}{MoO^4})$.

Les molybdates neutres dérivent de l'ion normal exclusivement;
Les tétramolybdates de l'ion tétramolybdique exclusivement.
Les trimolybdates dérivent de l'ion trimolybdiques $(3\,MoO^3.\underset{--}{O})$ et de $\underset{--}{MoO^4}$, *avec lesquels il est en équilibre* :

$$3(3\,MoO^3.\underset{--}{O}) \rightleftharpoons 2(4\,MoO^3.\underset{--}{O}).\underset{--}{MoO^4}$$

Les paramolydates dérivent de l'ion heptamolybdique $(7\,MoO^3.\underset{------}{3O})$ encore formé à partir des 2 mêmes ions composants, *avec lesquels il est en équilibre* :

$$3(\underset{-------}{7\,MoO^3.3O}) \rightleftharpoons 4(4\,MoO^3.\underset{--}{O}) + 5(\underset{--}{MoO^4})$$

Ces trois catégories de molybdates acides possèdent tous des propriétés communes.

(1) On ne peut pas avoir de solution à plus de 25 gr. de MoO^3/litre.

1. Ils donnent avec le ferrocyanure la coloration brune, caractéristique de l'acide tétramolybdique en solution.

1. Ils réagissent tous sur le malate neutre de Na pour donner une variation *considérable* du pouvoir rotatoire, correspondant soit à un accroissement lévogyre, soit à une rotation dextrogyre, suivant la valeur du rapport $\frac{\text{Malate neutre}}{\text{MoO}^3 \text{ total}}$.

Au contraire, les molybdates neutres ne réagissent qu'à la façon d'autres sels du même métal, et de même ionisation, c'est-à-dire ne produisent qu'une variation peu sensible du pouvoir rotatoire du malate neutre. Ces molybdates normaux (ions $\overset{=}{MoO^4}$) sont d'autre part sans action sur le ferroeyanure, *quelle que soit leur concentration.*

Rappelons enfin que le nouveau mode de dosage que nous avons utilisé (dosage de MoO^3 libre) nous a permis de démontrer *que seule la formule de Defontaine était valable pour les paramolybdates de soude, de potusse, et les paramolybdates mixtes* de K et de NH^4.

Celle du paramolybdate d'ammoniaque est aberrante. Nous croyons que ce sel, qu'on doit formuler $12MoO^3.5Am^2O.7H^2O$, est constitué de cristaux mixtes de véritable paramolybdate $(7MoO^3.3O)Am^6$ avec du trimolybdate $(3MoO^3.O)Am^2$, *ces cristaux s'étant déposés dans une eau-mère de même composition*, ce qui expliqnerait qu'on puisse les faire recristaliiser, sans variation de composition.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 151. — Sur la préparation du chlorure d'allyle β-chloré; par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

(15.9.1926)

Le chlorure d'allyle β-chloré ou dichloro-1.3-propène : $CH^2Cl-CH{=}CHCl$ est demeuré une curiosité de laboratoire jusqu'au jour où MM. Hill et Fischer (1) en ont fait connaître un excellent mode de préparation qui consiste à faire réagir à 180° trois molécules de dichlorhydrine symétrique de la glycérine sur deux molécules d'oxychlorure de phosphore et à décomposer à 225-230° les éthers phosphoriques de la dichlorhydrine formés.

Ces auteurs préparent eux-mêmes de la dichlorhydrine en saturant de gaz chlorhydrique sec de la glycérine déshydratée additionnée de 6 0/0 de son poids d acide acétique cristallisable qui sert de catalyseur.

Ils purifient ensuite la dichlorhydrine ainsi obtenue avec un rendement de 80 à 90 0/0, en passant par l'épichlorhydrine. Les deux opérations nécessitées par cette purification entraînent une perte de temps et de produits considérable. 1 kgr. de dichlorhydrine

(1) *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2582.

brute ne fournit en effet que 480 gr. de dichlorhydrine pure et par suite 312 gr. de dichloro-1.3-propène pur.

Nous avons cherché à voir si la dichlorhydrine de la glycérine industrielle, produit d'un prix très abordable, traitée telle quelle par l'oxychlorure de phosphore ne permettrait point de préparer du dichloro-1.3-propène avec un rendement acceptable. C'est bien ce qui a lieu, puisqu'à partir de 1 kgr. de produit commercial nous obtenons 470 gr. de chlorure d'allyle β-chloré pur beaucoup plus expéditivement et à bien moindres frais que MM. Hill et Fischer.

Quoique les proportions optima qu'ils indiquent soient effectivement les meilleures et que notre mode opératoire ne diffère pas essentiellement du leur, nous n'en décrirons pas moins à nouveau la préparation du dichloro-1.3-propène, car l'absence de certains détails dans le mémoire des deux auteurs américains suffit à la rendre extrêmement désagréable quand on l'effectue pour la première fois en suivaut leurs iudications.

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur de sûreté à eau, 300 gr. de dichlorhydrine technique (Eb. = 176-178°) et 240 gr. d'oxychlorure de phosphore. On chauffe au bain d'huile à 180°-200° jusqu'à ce qu'il ne se condense à peu près plus de vapeurs dans le réfrigérant. On transvase alors, après refroidissement, dans un ballon à distiller en pyrex, de 1500 cc. dont la tubulure latérale est reliée à un long réfrigérant de Vigreux descendant auquel on adapte un ballon à distiller ou une fiole à vide.

On ferme le ballon de 1500 cc. par un bouchon traversé par un thermomètre gradué jusqu'à 250°, dont le réservoir atteint presque le fond du ballon.

Le tube capillaire pour rentrée d'air est inutile.

On fait le vide dans l'appareil, puis on chauffe le ballon au bain d'huile. On distille jusqu'à 210°, puis on change le récipient, en ayant soin de relier la tubulure du nouveau récipient à un absorbeur de sûreté à eau et l'on continue la distillation à la pression ordinaire. Le liquide du ballon laboratoire commence à se décomposer lorsque sa température atteint 225°. Il passe alors du dichloro-1.3-propène et simultanément du gaz chlorhydrique. La décomposition s'accélère peu à peu, et, à un moment donné, la masse se boursoufle et envahit le ballon, parfois jusqu'au col, en même temps qu'il en sort beaucoup de dichloropropène et des torrents de gaz chlorhydrique, ce qui explique la triple nécessité d'un ballon d'au moins 1500 cc., d'un réfrigérant puissant et d'une opération à la pression ordinaire.

La masse goudronneuse noire qui remplit le ballon s'affaisse progressivement, se dessèche, et la décomposition est terminée lorsqu'il ne reste plus sur les parois du ballon qu'une couche de charbon poreux, sec, de un à deux centimètres d'épaisseur. Ce charbon se détache très facilement : il suffit pour cela de lui ajouter d'un coup, quand il est encore chaud, environ un litre d'eau.

Le dichloropropène impur recueilli est fractionné à la pression ordinaire. La fraction 105-112° est agitée avec un peu d'eau pour la

débarrasser des traces d'oxychlorure de phosphore qu'elle peut contenir.

On décante, sèche et rectifie. On obtient ainsi, dans une opération bien conduite, 140 gr. de chlorure d'allyle β-chloré pur, bouillant à 105°-106° sous 730 mm.

N° 152. — Isomérisation des vinylalcoylcarbinols $CH^2=CH-CHOH-R$ en alcools β-alcoylallyliques $CH^2OH-CH=CH-R$; par M. Raymond DELABY.

(17.9.1923.)

En série cyclique, MM. A. Valeur et E. Luce (1) ont réalisé l'isomérisation du vinylphénylcarbinol en alcool cinnamique, soit par action de l'acide sulfurique étendu, soit par traitements successifs à l'acide chlorhydrique, à l'acétate d'argent et finalement à la potasse.

On sait l'intérêt que présente cette transformation en série acyclique :

$$CH^2=CH-CHOH-R \rightarrow CH^2OH-CH=CH-R$$

Les homologues supérieurs de l'alcool allylique substitué en β qu'on obtiendrait ainsi ne sont pas connus à partir de $R=C^3H^7$; il en est de même de leurs produits d'oxydation : les β-alcoylacroléines et les acides β-alcoylacryliques.

Dans cette voie, J. Baudrenghien (2) a tenté l'isomérisation du vinylméthylcarbinol en alcool crotonylique : l'alcool secondaire traité par ClH aqueux engendre l'ester chlorhydrique normal $CH^2=CH-CHCl-CH^3$ en même temps que celui de l'alcool primaire $CH^2Cl-CH=CH-CH^3$. On passe aisément à l'acétate de ce dernier et, par saponification, à l'alcool primaire lui-même $CH^3-CH=CH-CH^2OH$. L'auteur ne nous fixe pas sur les rendements approximatifs de ces opérations. En outre, dans une seconde note (3), il rapporte les difficultés qu'il a rencontrées dans l'isolement des produits intermédiaires de l'isomérisation du vinyléthylcarbinol en alcool β-éthylallylique dont il n'a encore préparé que l'acétate (Eb. = 152-153°).

Cette migration de la double liaison sous l'influence des acides assez facilement réalisable en série terpénique et, en général, pour les alcools dont le groupe terminal est $=CHO-CH=CH^2$ (tertiaire en primaire) (4) semble ne donner que de médiocres résultats dans le cas qui nous occupe (secondaire en primaire). Un essai d'isomérisation du vinyléthylcarbinol au moyen de l'acide trichloracétique nous a fourni moins de 10 0/0 d'alcool β-éthylallylique.

Nous avons pu la réaliser par une méthode toute différente. La

(1) A. Valeur et E. Luce, *Bull.* (4), 1920, t. **27**, p. 611.
(2) J. Baudrenghien, *Bull. Soc. chim., Belg.*, 1922, t. **31**, p. 160.
(3) J. Baudrenghien, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1923, t. **32**, p. 337.
(4) R. Locquin et Sung Wouseng, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1711.

décomposition des formines obtenues dans l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine donne naissance aux deux alcools isomères :

$$CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C^2H^5 \quad \text{et} \quad CH^2OH{-}CH{=}CH{-}C^2H^5$$

dans les proportions de 1/3 du premier pour 2/3 du second (1). Or, par le mécanisme que nous avons antérieurement exposé, l'alcool primaire provient en partie de la décomposition des diformines 1.2 et 1.3, alors que l'alcool secondaire est issu des diformines 1.3 et 2.3. En cherchant à préparer la diformine 1.2, à l'exclusion de ses isomères, et en évitant le passage par l'éthylglycérine, on pouvait espérer réaliser l'isomérisation assez commodément.

La série des transformations effectuées est la suivante : action du formiate de sodium sur la dibromhydrine de l'éthyglycérine : décomposition par la chaleur de la diformine 1.2; saponification de l'ester formique de l'alcool primaire cherché :

$$CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C^2H^5 \xrightarrow{+Br^2} CH^2Br{-}CHBr{-}CHOH{-}C^2H^5$$

$$\xrightarrow{+2H.CO^2Na} \underset{\displaystyle O.CO.H}{CH^2} \text{———} \underset{\displaystyle \boxed{O.CO.}}{CH} \text{———} \underset{\displaystyle \boxed{H \quad OH}}{CH{-}C^2H^5}$$

$$\xrightarrow{-(CO^2+H^2O)} \underset{\displaystyle O.CO.H}{CH^2}{-}CH{=}CH{-}C^2H^5 \xrightarrow{+KOH} CH^2OH{-}CH{=}CH{-}C^2H^5$$

Les opérations sont très simples : seule la rectification finale doit être faite très soigneusement. Le rendement est d'environ 20 0/0, tenu compte de l'alcool secondaire récupéré dont on constate également la formation.

Cette méthode permettra sans doute de préparer d'autres homologues de l'alcool allylique; parmi ceux-ci, l'alcool β-propylallylique donnera, par oxydation ménagée, la β-propylacroléine : la présence de cet aldéhyde a été signalée à l'état de traces dans les feuilles (2) et sa synthèse n'a pas encore été réalisée à ce jour.

Partie Expérimentale.

I. — *Isomérisation du vinyléthylcarbinol en alcool β-éthylallylique par l'intermédiaire de l'acide trichloracétique.*

Un mélange de 43 gr. de vinyléthylcarbinol (0^{mol},5) et 82 gr. d'acide trichloracétique (0^{mol},5) est chauffé à reflux, au bain d'huile (T. 120°) pendant 6 heures environ.

(1) R. Delaby, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1900, et *Ann. Ch.* (9), 1923, t. 20, p. 196.

(2) T. Curtius et H. Franzen, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 390, p. 89.

Le liquide violet foncé est versé sur la glace et l'on extrait à l'éther, puis chasse le solvant.

Le résidu est saponifié par 230 cc. de soude en solution à 87gr,40 0/00 dans l'alcool méthylique : 1 heure au bain-marie à reflux. On verse dans l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée séchée sur SO^4Na^2 est distillée pour éliminer le solvant et ce qui reste, rectifié d'abord à la pression atmosphérique, puis sous pression réduite.

Après 5 ou 6 tours, et en desséchant les fractions inférieures sur baryte, on isole finalement, en dessous de 114° : 12 cc.; de 114 à 120° : 3 cc. (vinyléthylcarbinol, Eb. = 114-116°); de 120 à 137° : 3 cc.; de 137 à 140° : 3 cc. (alcool β-éthylallylique, Eb = 139-140°). Au delà distillent des produits devenant de plus en plus visqueux et constitués sans doute par des produits de polymérisation de ces alcools non saturés.

II. — *Même isomérisation par l'intermédiaire de la diformine.*

Le formiate de sodium utilisé est séché à 105-110° et titre 95,7 0/0 en produit pur (titrage par MnO^4K en milieu alcalin). En faisant réagir le formiate sec sur la dibromhydrine 1.2 de l'éthylglycérine, $CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}C^2H^5$, les résultats sont médiocres; il est préférable d'opérer en présence d'acide formique ajouté dans la proportion de 0mol,25 pour 1 mol. de dibromhydrine mise en œuvre.

340 gr. de dibromhydrine 1.2 ($Eb_9 = 104°$), correspondant par conséquent à 118gr,8 de vinyléthylcarbinol, 282 gr. de formiate de sodium (soit 3 mol. de ce sel pour 1 mol. de dibromhydrine) et 16 gr. d'acide formique à 96 0/0 sont mélangés et chauffés progressivement pendant 22 heures de 160 à 185°. On maintient une agitation constante de la masse.

Quand on atteint 175° (température du bain d'huile), après 4 heures de chauffe environ, il se fait un dégagement gazeux régulier : l'acide formique se décompose partiellement.

La masse est alors distillée à sec sous pression réduite pour séparer le bromure de sodium formé et la molécule de formiate en excès. On ne dépasse pas 190°, température du bain d'huile, car une certaine quantité de triformine cristallise dans le réfrigérant et la diformine retenue par les sels de sodium commence à se décomposer. Il est préférable d'épuiser les sels résiduels à l'éther après refroidissement, d'éliminer le solvant par distillation et de joindre le résidu au distillat recueilli avant 190°.

La décomposition des formines se fait dans un ballon à distiller, muni d'un réfrigérant, et relié d'une façon bien étanche à un flacon de capacité convenable plongé dans la glace et destiné à recueillir les produits issus de cette transformation. Le flacon porte un tube à dégagement conduisant les gaz sous la cuve à eau. Le bouchon ajusté au col du ballon porte deux thermomètres : le réservoir de l'un est plongé dans la masse du produit, celui de l'autre est placé au niveau de la tubulure latérale.

205 gr. de formines brutes sont introduits dans le ballon et chauffés progressivement à feu nu jusque vers 200° : il passe

d'abord un peu d'acide formique plus ou moins hydraté. La décomposition se fait à 210° et le thermomètre placé en regard du tube latéral marque 106°. Quand l'air est chassé de l'appareil, le gaz recueilli est constitué par 95 0/0 de CO^2. Cette décomposition est effectuée lentement en plusieurs heures; vers la fin, alors que la masse est à 250°, le distillat passe vers 150° coloré en brun. On arrête l'opération: il reste un résidu de triformine brute (28 gr.).

Le produit de la décomposition se sépare en deux couches : 28 gr. d'eau à réaction acide et 113 gr. de monoformine brute de l'alcool cherché. L'indice de saponification de cet ester formique brut est de 36 0/0 en acide formique contre 40,3 exigés par la théorie.

On saponifie par la quantité théorique de potasse, soit 49gr,30, en dissolution dans 80 cc. d'eau; une douce ébullition est maintenue 3 heures en agitant de temps à autre. La couche supérieure est décantée et la solution de formiate est épuisée à l'éther. Après élimination du solvant, le résidu (2 gr. environ) est réuni au liquide alcoolique brut.

On sèche sur carbonate de potassium et rectifie très soigneusement au moyen d'une petite colonne Crismer (10 cm. de spires). Cinq tours au moins sont nécessaires, et le liquide se sépare nettement en deux fractions : l'une à 112-115° qui est du vinyléthylcarbinol récupéré (13 gr.), l'autre à 138-140°, l'alcool β-éthylallylique $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$ (20 gr.). L'alcool secondaire récupéré a sans doute pris naissance par action sur la dibromhydrine du formiate fonctionnant comme débromurant à la manière du zinc.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 153. — Isomérisation des vinylalcoylcarbinols $CH^2{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R$ en éthylalcoylcétones $C^2H^5\text{-}CO\text{-}R$; par MM. Raymond DELABY et Jean-Marc DUMOULIN.

(17.9.1926.)

Les vinylalcoylcarbinols étant à présent des composés facilement accessibles (1), il a paru intéressant d'essayer de les transformer directement en vinylalcoylcétones $CH^2{=}CH\text{-}CO\text{-}R$; le seul procédé de synthèse de ces dernières est dû à MM. Blaise et Maire (2) et il exige cinq transformations à partir de la matière première, l'acroléine.

Ce projet séduisant n'a pu être réalisé. Par *oxydation catalytique ou chimique* des vinylalcoylcarbinols, les cétones vinylées correspondantes ne se forment pas en quantités suffisamment appréciables. Par *déshydrogénation catalytique*, la réaction se complique d'une fixation immédiate sur la double liaison de l'hydrogène enlevé au groupement fonctionnel alcool secondaire, de sorte que l'on obtient finalement les éthylalcoylcétones avec des rendements variant de 60 à 80 0/0, suivant la nature de l'alcool et celle du catalyseur de déshydrogénation mis en œuvre.

(1) R. Delaby, *Bull.* (4), 1923, t. **33**, p. 602.
(2) E. E. Blaise et M. Maire, *Bull.* (4), 1908, t. **3**, p. 265.

A. — *Oxydation catalytique.*

I. *Sur argent.* — Nos premiers essais furent effectués sur argent réduit. MM. Moureu et Mignonac (3) ont montré, en effet, que l'amiante argentée constituait un excellent catalyseur actif d'oxydation des alcools : les intervalles entre les températures maxima et minima nécessaires pour entretenir une oxydation régulière sont assez larges, contrairement à ce qui se passe avec le cuivre. Il suffit d'éviter une trop grande élévation de température, et par conséquent une décomposition, en opérant en présence d'un excès de vapeur d'alcool.

MM. Moureu et Mignonac ont ainsi obtenu l'acroléine à partir de l'alcool allylique avec un rendement de 70 à 75 0/0 de l'alcool transformé.

Les vinylalcoylcarbinols ne se différencient de l'alcool allylique que par le degré du groupement fonctionnel alcool; il était donc tout naturel de songer à cette méthode pour obtenir les cétones vinylées.

Nos essais ont été effectués sur le vinyléthyl et le vinylbutylcarbinol, en opérant sur une ou deux masses catalytiques, soit en présence d'air, soit dans le vide à l'aide de l'oxygène. En faisant varier méthodiquement les températures des catalyseurs, les débits respectifs d'alcool, d'air ou d'oxygène, l'alcool non saturé passe sensiblement inaltéré entre 270 et 330°; à température plus élevée, il y a déshydratation et destruction.

La seule modification apportée à la méthode initiale fut la substitution à l'amiante argentée de toile d'argent commerciale : M. Mignonac, nous ayant confié qu'un essai sommaire avec ce catalyseur lui avait donné toute satisfaction. Dans les premières expériences, la toile était simplement roulée sur elle-même dans le sens de la longueur du tube de catalyse. On la disposa ensuite en une série de disques perpendiculaires à l'axe de l'appareil. Avec ce catalyseur ainsi disposé, nous avons obtenu des rendements sensiblement voisins de ceux indiqués par MM. Moureu et Mignonac dans l'oxydation de l'alcool butylique secondaire. L'efficacité de la toile d'argent qui supprime la préparation de l'amiante argentée est ainsi nettement démontrée.

II. *Sur acide vanadique.* — Les résultats sont les mêmes qu'avec l'argent, que l'on travaille en présence de la quantité théorique d'air ou avec l'oxygène sous pression réduite : inaltération à 150-180°; destruction dès 210°.

III. *Sur charbon.* — Dennstedt et Hassler (4) ont signalé que le charbon de bois, le coke, les houilles, les lignites et les tourbes conviennent fort bien pour oxyder les alcools saturés par l'air et à basse température.

Nous avons essayé successivement l'oxydation des vinylalcoylcarbinols sur braise de boulanger activée au préalable par passage d'oxygène à 200° et sur le charbon très absorbant dont on se sert

(3) C. Moureu et G. Mignonac, *Bull.* (4), 1921, t. **29**, p. 88.
(4) Dennstedt et Hassler, D. R. P. 203-848.

dans les masques de protection contre les gaz de combat. La transformation en cétones vinylées ne s'effectue pas davantage et la déshydratation est encore plus marquée, sans doute à cause de la texture de ces catalyseurs.

B. — *Oxydation chimique.*

Les oxydants doux tels que le bioxyde de plomb en milieu sulfurique, l'acide chromique en solution aqueuse même à 80° n'oxydent pas le groupement fonctionnel alcool secondaire des vinylalcoylcarbinols. Les oxydants forts (mélange chromique, acide chromique en solution acétique) détruisent la substance par coupure à l'endroit de la double liaison, même à basse température.

C. — *Déshydrogénation catalytique : préparation des éthylalcoylcétones.*

Les divers modes d'oxydation rappelés précédemment ayant donné des résultats négatifs, il convenait de tenter la déshydrogénation des vinylalcoylcarbinols pour aboutir aux cétones vinylées.

Le nickel et le cuivre réduits sont les catalyseurs de choix dans la déshydrogénation des alcools : le cuivre est recommandé surtout pour les alcools secondaires saturés (MM. Sabatier et Senderens) car le dédoublement en hydrogène et cétone se fait dans des limites très étendues de température et le rendement est très avantageux eu égard à la faible activité hydrogénante du métal même à 200°.

Sur les alcools acycliques non saturés, peu d'expériences ont été faites. A la pression ordinaire, MM. Sabatier et Senderens (5) ont constaté que l'alcool allylique passant sur cuivre réduit, entre 180 et 300°, ne donne naissance qu'à un faible dégagement d'hydrogène. Celui-ci se fixe immédiatement sur la double liaison de l'acroléine formée, et il se forme en majeure partie du propanal. Quelques années après, Bouveault (6) a cherché à éviter la réaction secondaire en opérant dans le vide; il s'adressa à deux substances peu volatiles : le géraniol et l'alcool undécylénique. Les résultats furent assez surprenants : le géraniol fut transformé presque intégralement en citral, à 200°; par contre, l'alcool undécylénique s'isomérisa en aldéhyde undécylique.

En présence de ces faits, nous avons d'abord cherché à connaître si l'alcool allylique se déshydrogénait simplement en acroléine en opérant sous pression réduite. Sous 14 mm., à 280-285°, sur cuivre réduit, on obtient en majeure partie de l'aldéhyde propionique tout comme dans l'expérience de MM. Sabatier et Senderens à la pression atmosphérique.

Sur ce même catalyseur, le vinyléthylcarbinol n'est pas touché à 250-275° sous 15 mm.; le nickel réduit s'est montré actif dans les mêmes conditions de température et de pression, mais comme dans le cas de l'alcool allylique, il y a fixation d'hydrogène sur la cétone vinylée formée et l'on obtient finalement la diéthylcétone.

(5) P. Sabatier et J. B. Senderens, *Ann. Ch. et Ph.* (8), 1905, t. 4, p. 463.
(6) L. Bouveault, *Bull.* (4), 1908, t. 3, p. 123.

L'emploi du vide n'évitant pas la réaction secondaire, et les produits de la réaction étant difficiles à condenser en opérant ainsi, les expériences ultérieures furent effectuées à la pression ordinaire pour fixer les rendements en cétones éthylées obtenues au lieu des cétones vinylées cherchées.

Les expériences dont le détail suit permettent de formuler les conclusions suivantes. La température optimum avec le cuivre est de 300° environ; elle s'abaisse à 200° avec le nickel et le rendement est plus avantageux : 80 0/0 environ en alcool transformé contre 65 0/0 en moyenne sur cuivre. Les proportions d'alcool transformé sont éloignées des rendements théoriques par suite de la déshydratation qui accompagne l'isomérisation. L'écart entre le point d'ébullition de l'alcool non saturé mis en œuvre et celui de la cétone saturée formée diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, d'où la difficulté de séparation par distillation fractionnée : les cétones issues de l'isomérisation de 30 à 50 cc. d'alcool ne sont pas rigoureusement pures, malgré plusieurs rectifications soignées; les traces d'alcool qu'elles renferment peuvent être mises en évidence par le réactif au sulfate mercurique de Denigès, il se fait un précipité de sulfate mercureux.

Par rapport aux méthodes connues d'obtention des cétones, en particulier la catalyse des acides, ce procédé d'isomérisation des vinylalcoylcarbinols peut rendre des services dans le cas des cétones mixtes où l'un des acides est d'une obtention laborieuse. Toutefois, cette méthode ne s'appliquerait utilement qu'aux cétones C^2H^5-CO-R dans lesquelles $R \leqslant C^5H^{11}$: au delà, la préparation des alcools non saturés donne de trop faibles rendements pour songer à leur isomérisation catalytique.

Partie Expérimentale.

Appareil. — Un tube en pyrex de 1 mètre de long et 15 mm. de diamètre est muni de deux tubulures latérales. Sur la première, verticale, est fixée une ampoule à pointeau assurant un débit régulier. Pour réaliser une pression constante dans tout l'appareil la partie supérieure de l'ampoule est mise en communication avec cette première tubulure verticale. La seconde, située à l'autre extrémité du tube, est parallèle à l'axe de celui-ci; elle est réunie à un premier condenseur constitué par un tube en U refroidi dans un mélange de glace et de sel. Les produits condensés dans ce tube s'écoulent dans un ballon rattaché à la partie inférieure de ce condenseur. Pour les opérations sous pression réduite, il est bon d'adapter à la suite un second condenseur plongé dans la neige carbonique et l'acétone. Le chauffage est assuré par un four constitué par deux manchons de verre Pyrex entre lesquels on enroule un fil de nichrome convenablement choisi; l'espace compris entre les manchons est garni de papier d'amiante.

Catalyseurs. — Comme nickel, nous avons employé indifféremment le *nickel réduit* à 280-300° de l'oxyde obtenu par calcination du nitrate, ou le métal appelé par Brochet (7) *nickel carbonique*

(7) A. Brochet, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 816.

obtenu par calcination de l'oxyde hydraté du commerce (en réalité, un hydrocarbonate), réduction de l'oxyde noir à 300° et refroidissement dans un courant de gaz carbonique pour éviter la pyrophoricité. Le cuivre a été préparé par calcination du formiate et refroidissement dans le gaz carbonique; par analogie avec le « nickel formique » préparé de la même manière par Brochet, nous l'appellerons dorénavant *cuivre formique*.

Déshydrogénation de l'alcool allylique sur cuivre et sous pression réduite. — On fait passer 35 cc. d'alcool allylique (Eb. 96-98°) sur du cuivre formique chauffé à 280-285°. La pression se maintient constamment à 14 mm. Dans le second condenseur à neige carbonique, on recueille 12 cc. La rectification donne 11 cc. distillant entre 49° et 54°, possédant l'odeur caractéristique de l'acroléine et ses propriétés lacrymogènes. Dans le ballon ajusté au tube en U (premier condenseur), on recueille 21^{cc},5, soit au total 33^{cc},5 condensés. La rectification de cette autre partie donne : 3 cc. distillant de 54 à 94° et 18 cc. de 94 à 97° (alcool récupéré soit 50 0/0 environ d'alcool transformé).

Pour mettre en évidence l'aldéhyde propionique (Eb. 49°,5) et l'acroléine (Eb. 52°,5), il ne fallait pas songer à la séparation par distillation fractionnée sur les 11 cc. dont nous disposions. Nous avons eu recours au procédé de séparation suivant, expérimenté au préalable sur un mélange des deux composants. L'aldéhyde propionique se combine normalement au bisulfite de sodium, et la combinaison est décomposable par le carbonate de sodium. D'autre part, l'acroléine fixe le bisulfite sur la double liaison et sur le groupement fonctionnel aldéhyde; mais la solution de la combinaison obtenue soumise à l'action du carbonate alcalin ne libère sensiblement pas d'acroléine. La fraction 49-54° fut donc traitée par le bisulfite jusqu'à disparition de l'odeur d'aldéhyde. La solution, décomposée par le carbonate de sodium à l'ébullition, est distillée, et il passe une quantité notable d'aldéhyde propionique colorant en rouge la fuchsine bisulfitée. La fraction 49-54° renferme donc en majeure partie du propanal et un peu d'acroléine.

Déshydrogénation du vinyléthylcarbinol sur nickel et sous pression réduite. — Cette opération fut effectuée sur nickel réduit, le catalyseur étant maintenu à 275-280° et la pression dans l'appareil à 35 mm. Le premier condenseur est refroidi par de la glace et du sel; le second, par de la glace et du chlorure de calcium. 35 cc. de vinyléthylcarbinol (Eb. 114-115°) traversent l'appareil et l'on recueille 33 cc. que l'on fractionne après séchage sur sulfate de sodium. Il vient 5^{cc},6 entre 101 et 113° (contenant un peu de diéthylcétone décelable par la semicarbazide) et 27 cc. d'alcool récupéré. L'alcool n'a donc sensiblement pas réagi : il passe trop vite sur le catalyseur dans le vide. Les expériences qui suivent ont été effectuées à la pression ordinaire.

Déshydrogénation du vinyléthylcarbinol sur cuivre à la pression ordinaire. — 43 cc. de vinyléthylcarbinol (Eb. 113-115°) passent sur 40 gr. de cuivre formique porté à 300°. 40 cc. sont condensés et donnent après trois tours de fractionnement effectués au moyen d'une petite colonne Crismer, 22 cc. distillant entre 99° et 105°

(diéthylcétone), soit un rendement de 51 0/0. Tenu compte de 8 cc. d'alcool récupéré, 63 0/0 d'alcool ont été isomérisés.

La caractérisation de la diéthylcétone a été faite aisément par sa semicarbazone. Recristallisée dans l'alcool à 40 0/0, elle est fusible à 136°.

Les points de fusion des semicarbazones préparées au cours de ce travail sont les points de fusion instantanée au bain de mercure. Cette constante des semicarbazones varie en effet suivant le mode de chauffage (8).

Déshydrogénation du vinyléthylcarbinol sur nickel à la pression ordinaire. — Comme catalyseur, on utilise 42 gr. de nickel carbonique. 30 cc. de vinyléthylcarbinol (Eb. 114-115°) passent à 210°. 27 cc. sont condensés, la réfrigération étant faite simplement par un mélange de glace et de sel. La rectification permet d'isoler 22 cc. de diéthylcétone soit un rendement brut de 73 0/0.

Déshydrogénation du vinylpropylcarbinol sur cuivre et à la pression ordinaire. — On met en œuvre 28 cc. de vinylpropylcarbinol (Eb. 133-134°). Après passage à 300° sur cuivre formique, on recueille 26 cc. que l'on fractionne (3 tours) : après 3 cc. de carbure provenant de la déshydratation, il passe 16 cc. entre 123 et 126° (éthylpropylcétone) et l'on récupère 3 cc. d'alcool. Rendements : brut, 57 0/0, en alcool transformé, 64 0/0.

Semicarbazone de l'éthylpropylcétone. — On dissout 2gr,22 chlorhydrate de semicarbazide, 2gr,72 d'acétate de sodium cristallisé dans 6 cc. d'eau et ajoute 2 cc. d'alcool à 95°. On verse goutte à goutte 2 gr. de la fraction 123-126°. Le précipité est recueilli, lavé à l'eau, puis dissous dans 10 cc. d'alcool à 95°; la solution est additionnée de 15 cc. d'eau, filtrée et on laisse cristalliser. La semicarbazone est fusible à 110°,5, soit par projection sur bain de mercure, soit dans un tube capillaire. M. Blaise (9) a indiqué 110°; M. H. Masson (10) 118°.

Analyse. — Subst., 0gr,0800; V = 28cc,4 à 18°,5; H = 762,8 à 27°. — Trouvé : N 0/0, 27,09; calculé pour $C^7H^{15}ON^3$: 26,8.

Déshydrogénation du vinylbutylcarbinol sur cuivre et à la pression ordinaire. — On emploie toujours le cuivre formique maintenu à 320-325°. 27 cc. sont condensés dans la glace à partir de 29 cc. de vinylbutylcarbinol (Eb. 152°,5-154°). Trois tours de fractionnement de un en un degré permettent d'isoler 15cc,2 de butyléthylcétone entre 146 et 149° soit un rendement brut de 52 0/0 et en alcool transformé 66 0/0.

Semicarbazone de la butyléthylcétone. — Dans la solution de 2gr,22 de chlorhydrate de semicarbazide et 2gr,72 acétate de sodium cristallisé dans 6 cc. d'eau et un peu d'alcool à 95°, on ajoute peu à peu 2gr,28 de la fraction 147-148°. Après dilution par de l'eau et en refroidissant dans la glace, la semicarbazone précipite. Elle est recristallisée dans l'alcool. F. 102° (bain de mercure).

(8) L. Bouvbault et R. Locquin, *Bull.* (3), 1904, t. **31**, p. 1157.
(9) E. E. Blaise, *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 1218.
(10) H. Masson, *C. R*, 1901, t. **132**, p. 483.
(11) R. H. Pickard et J. Kenyon, *Chem. Soc*, 1913, t. **103**, p. 1936.

Pickard et Kenyon ont indiqué F. 99-100° et la détermination a été faite en tube capillaire avec chauffage lent : les auteurs n'ont pas analysé leur substance.

Analyse. — Subst., 0,0268; V = 20cc,6 à 18°; H = 767,5 à 22°. — Trouvé : N 0/0, 24,62; calculé pour : $C^8H^{17}ON^3$: 24,56.

(Faculté de pharmacie de Paris.)

N° 154. — Action de l'eau et des alcools sur les oxydes d'éthylène en présence de catalyseur; par E. FOURNEAU et I. RIBAS.

(26.9.1926.)

Dans une courte note (1) nous avons donné les détails d'une méthode pour l'obtention de la monochlorhydrine. Très souvent, dans les laboratoires, la préparation de matières première d'un emploi qui pourrait être fort répandu est rendue ennuyeuse par l'obligation où l'on est de rechercher dans les ouvrages scientifiques des procédés décrits par les premiers auteurs. Parfois des petits détails qui paraissent sans importance mais qui, en réalité, en ont une, sont omis dans les mémoires originaux. Le *Bulletin de la Société chimique de France* ayant fait, récemment, une place aux méthodes de laboratoire, il nous a semblé que, sans prétendre apporter quelque chose de vraiment nouveau, il ne serait pas indifférent aux chimistes ayant l'occasion de se servir de monochlorhydrine ou de ses dérivés d'avoir entre les mains une méthode bien au point.

Dans le présent travail nous avons l'intention de décrire un certain nombre de dérivés de l'épichlorhydrine et, d'une façon plus générale, de dérivés d'oxydes d'éthylène obtenus en traitant ces derniers par les alcools en présence de catalyseur.

Nous rappellerons que l'action d'un catalyseur sur les oxydes d'éthylène pour favoriser leur hydratation par l'eau est connue depuis longtemps. C'est ainsi que Bigot, dans un mémoire sur les dérivés de la glycérine (2), signale que l'acide iodique ou tout autre acide permet de fixer l'eau sur l'épichlorhydrine, immédiatement à 100°, ou au bout de quelques jours à la température ordinaire. Il ajoute qu'avec l'acide sulfurique il suffit d'en prendre une goutte pour 10 gr. d'épichlorhydrine et 10 gr. d'eau.

Fauconnier (3) avait déjà signalé que l'acide hypochloreux catalysait, lui aussi, l'hydratation de l'épichlorhydrine par l'eau. Plus tard Louis Henry (4) a étudié l'hydratation sulfurique des oxydes éthyléniques.

Il ne semble pas qu'on ait appliqué à l'action de l'alcool sur les oxydes d'éthylène l'emploi de catalyseurs. En particulier, en ce qui concerne l'action de l'alcool sur l'épichlorhydrine elle n'a été

(1) Fourneau et Ribas, *Bull. Soc. Ch.* (4), 1926, t. **39**, p. 698.
(2) Bigot, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1891, t. **22**, p. 449.
(3) Thèses présentées à la Fac. des Sc. de Paris, 30 janvier 1889.
(4) *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 1404.

décrite que par Reboul (1). Il faut opérer en autoclave à une température de 180-200° et on obtient un mélange de produits dont il est très difficile de retirer la chloroépléthyline pure :

$$Cl.CH^2.CHOH.CH^2.OC^2H^5. \quad (I)$$

qui est cependant le produit principal de la réaction ainsi qu'on peut s'en convaincre en traitant le mélange par la potasse. L'opération fournit l'oxyde d'éthylène pur :

$$\underbrace{CH^2.CH}_{O}.CH.CH^2.OC^2H^5 \quad (II)$$

Or, nous avons trouvé que l'action catalytique de l'acide sulfurique s'appliquait à l'alcool tout aussi bien qu'à l'eau; en particulier l'épichlorhydrine et l'alcool réagissent au point d'ébullition du mélange en présence d'une trace de SO^4H^2 pour fournir presque quantitativement l'oxyde mixte dont la formule a été donnée plus haut. Alors que dans le cas de l'action de l'alcool sur l'épichlorhydrine en tube scellé les points d'ébullition s'étagent d'une façon pour ainsi dire continue entre 90 et 190°, ici, au contraire, on obtient d'emblée un produit bouillant à point fixe. L'alcool peut ouvrir l'épichlorhydrine en α ou en β pour donner les deux éthers oxydes isomères. Dans notre cas l'ouverture se fait en α et conduit exclusivement à **I** dont la constitution a été établie par Reboul (*loc. cit.*) puis par Lauch (2).

L'éthoxychloropropanediol est une matière première susceptible d'emplois étendus. On le transforme aisément en oxyde d'éthylène et grâce à l'action des magnésiens sur l'oxyde d'éthylène on peut obtenir des éthers oxydes de glycol avec la plus grande facilité.

L'action catalytique de l'acide sulfurique ne pouvant être expliquée, d'après nous, que par la formation d'un produit intermédiaire (c'est le cas de tous les phénomènes catalytiques), nous avons essayé d'isoler ce dernier et nous avons réussi à obtenir l'éther sulfurique neutre de l'épichlorhydrine de formule : $SO^2(OCH^2.CHOH.CH^2Cl)^2$ qui se produit quand on fait agir l'acide sulfurique sur un excès d'épichlorhydrine. Ce corps paraît être le véritable catalyseur de la réaction, du moins on peut le substituer à l'acide sulfurique libre dans tous les cas étudiés par nous.

L'éther neutre est saponifié facilement par l'alcool qui forme un éther acide et régénère une partie de la chlorhydrine :

$$SO^2(OCH^2.CHOH.CH^2Cl)^2 + R.OH$$
$$\rightarrow SO^2(OH)(OCH^2.CHOH.CH^2Cl + R.O.CH^2.CHOH.CH^2Cl$$

Dans une seconde phase l'éther acide formé réagit sur un excès d'épichlorhydrine et régénère l'éther neutre.

(1) *Ann. Phys. et Ch.* (3), 1860, t. 60, p. 52.
(2) *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2287.

L'éther sulfurique de l'épichlorhydrine est naturellement très facilement saponifié par l'eau; il suffit de l'agiter avec ce liquide à la température ordinaire pour libérer une partie de l'épichlorhydrine et former l'éther acide. On sait du reste que l'épichlorhydrine se combine aisément avec le sulfite acide de potasse et avec n'importe quel acide (1).

Partie Expérimentale.

Méthoxychloropropanol $CH^3O.CH^2.CHOH.CH^2Cl$. — On mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 32 gr. (1 mol.) d'alcool méthylique et 46 gr. (0,5 mol.) épichlorhydrine de la glycérine. Par le haut du réfrigérant on laisse tomber goutte à goutte dans le mélange, en agitant, 2 cc. d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe jusque vers 70°. On maintient, pendant 8 à 9 h., la température à 90°. Quand la réaction est terminée on ajoute 6 gr. de carbonate de baryum et on distille directement à la pression ordinaire pour enlever l'excès d'alcool méthylique. Le résidu est distillé dans le vide. Presque tout passe à 95° sous 20 mm.

On obtient 55 gr. de chlorhydrine, ce qui correspond à un rendement de 89 0/0 (théorie 62 gr.), mais si on tient compte de ce qui est retenu par le carbonate de baryum et ce qui reste dans le ballon on peut dire que les rendements sont presque théoriques.

La chlorhydrine distille à la pression ordinaire à 172°.

Subst.: $0^{gr},1267$; 0,1471 AgCl. — Calculé Cl 0/0 : 28,72. — Trouvé : 28,72.

Cette chlorhydrine qui ne semble pas avoir été décrite jusqu'ici est un liquide légèrement huileux doué d'une odeur éthérée agréable. Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc.; relativement peu soluble dans l'éther de pétrole.

Ethoxychloropropanol. $CH^3.CH^2.O.CH^2.CHOH.CH^2Cl$. — Cette chlorhydrine a déjà été obtenue par Reboul *(loc. cit.)* en traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde d'éthylène correspondant préparé également par Reboul en chauffant avec de la potasse le produit de la réaction de l'épichlorhydrine par de l'alcool. Cette dernière réaction n'a lieu qu'à une température assez élevée (190-200°) qui nécessite l'emploi de l'autoclave. Comme nous l'avons dit elle fournit un mélange dont il est difficile de séparer l'éthoxychloropropanol pur. C'est pour cette raison que Reboul a dû transformer la chlorhydrine en oxyde sur lequel il a fait réagir ultérieurement l'acide chlorhydrique.

Cette même chlorhydrine a été obtenue par Henry (2) et Lauch (3) en faisant agir l'acide hypochloreux sur l'oxyde d'éthyle et d'allyle.

L'action de l'épichlorhydrine sur l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique comme catalyseur fournit, à la température da bain-marie, un produit tout à fait pur avec d'excellents rendements. On chauffe à reflux au bain d'huile 92 gr. (2 mol.) d'alcool

(1) Lumière, Brevet français 548343.
(2) *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 449.
(3) *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2287.

absolu et 92gr,5 (1 mol.) d'épichlorhydrine en présence de 4 cc. d'acide sulfurique concentré. La température d'ébullition du mélange, qui est au début de 85°. s'élève progressivement jusqu'à 112°. On maintient l'ébullition pendant environ 20 h. On ajoute 12 gr. de carbonate de baryum, on distille l'excès de l'alcool à la pression ordinaire et le résidu dans le vide; il passe presque tout entier entre 95 et 100°/20 mm. On obtient 112 gr. de chlorhydrine pure (théorie 138 gr.). La chlorhydrine distille à 183-184° à la pression ordinaire.

Subst. 0,2280 donne 0,2350 AgCl. Calculé pour $C^5H^{11}O^2Cl$: Cl 25,60 0/0. Trouvé 25,50 0/0.

Butyloxychloropropanone. $C^4H^9.O.CH^2.CHOH.CH^2Cl$. — On chauffe à reflux 74 gr. (1 mol.) d'alcool butylique normal, 45 gr. (0,5 mol.) d'épichlorhydrine, 2 cc. d'acide sulfurique concentré. Le point d'ébullition s'élève à 135°. On maintient à l'ébullition pendant 3 à 4 h. On ajoute 6 gr. de carbonate de baryum et on distille dans le vide. La chlorhydrine passe à 115°/20 mm.

Rendement 71 gr. Théorie 83 gr.

Il faut noter que malgré son point d'ébullition constant cette chlorhydrine contient un peu plus de chlore que n'en exige la théorie (22,60 0/0 au lieu de 21,29 0/0).

Le butyloxychloropropanol n'avait pas encore été décrit. L'excès de chlore vient probablement d'une décomposition pendant la distillation car, même si la chlorhydrine a été préparée à une température relativement basse (au bain-marie), ce qui nécessite seulement un temps un peu plus long, elle contient un petit excès de chlore.

Amyloxychloropropanol. $C^5H^{11}O.CH^2.CHOH.CH^2Cl$. — S'obtient en chauffant à reflux 88 gr. (1 mol.) d'alcool isoamylique rectifié (Eb. = 131° sous 760 mm.). 46 gr. (0,5 mol.) d'épichlorhydrine et 2 cc. d'acide sulfurique concentré. La chlorhydrine distille vers 118-120°/20 mm.

Rendement 70 gr. Théorie 90 gr.

Cette chlorhydrine, comme la précédente, contient un excès de chlore même si elle a été préparée au bain-marie bouillant.

Calculé : Cl 0/0 19,64. Trouvé : 21,20 0/0.

Appendice.

Comme nous l'avons dit au commencement de ce travail, nous pensons que l'action catalytique de l'acide sulfurique s'explique par la formation d'un éther sulfurique de l'épichlorhydrine comme produit intermédiaire. L'action de l'acide sulfurique sur l'épichlorhydrine a déjà été étudié, en 1870, par Oppenheimer (1). Cet auteur dit que l'épichlorhydrine réagit énergiquement sur l'acide sulfurique pour donner un produit huileux, dense, auquel, sans en faire l'analyse, il a attribué la formule : $CH^2OH.CH(SO^4H).CH^2Cl$. Oppenheimer n'indique pas dans quelle proportion on doit faire

(1) *D. ch. G.*, 1870, t. 3, p. 736.

réagir les substances l'une sur l'autre, et comme unique propriété de l'éther il donne sa facile décomposition par les alcalis.

En 1871, Henry (1) a préparé la glycérine chloronitrosulfurique en faisant agir l'acide nitrique sur l'éther sulfurique d'Oppenheimer dont il adopte la formule. Il obtint ainsi le corps (CH^2Cl. $CH.SO^4H.CH^2NO^3)^2O$.

Nous avons repris l'étude de l'éther sulfurique de la chlorhydrine. A 46 gr. d'épichlorhydrine, on ajoute deux fois son volume d'éther, et on ajoute très lentement, en refroidissant énergiquement avec de la glace et du sel, 1 mol. d'acide sulfurique (14 cc.). On abandonne le mélange pendant une heure à la température ordinaire. On verse la solution éthérée sur de la glace, on ajoute du carbonate de baryum pour neutraliser l'acide libre et on filtre à la trompe le liquide en ayant soin de l'ajouter pour remplacer celui qui se perd par l'évaporation. Le liquide filtré est constitué par une solution aqueuse du sel de baryum de l'éther sulfurique acide, CH^2Cl. $CHOH.CH^2.O.SO^2OH$, surmontée d'une couche éthérée qui contient l'éther sulfurique neutre et un peu d'éther acide.

On décante la couche éthérée, on la lave avec de l'eau à 0° jusqu'à réaction acide au rouge Congo. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre et on distille enfin l'éther dans le vide. On obtient une huile incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les liquides organiques, qui contient 25,11 0/0 de Cl et 11,27 0/0 de soufre, alors que les chiffres théoriques pour l'éther neutre sont respectivement de 25,05 et 11,33.

Ce corps est caractérisé par la facilité avec laquelle il est saponifié par l'eau, même à la température ordinaire ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'exemple suivant.

Dans 2 tubes à essai on met une goutte d'éther et une goutte de rouge Congo; dans l'un d'eux on introduit quelques morceaux de glace et dans l'autre de l'eau à la température ambiante (15-20°). En agitant les deux tubes on constate que dans celui qui contient de la glace le rouge Congo conserve sa couleur rouge vineuse, alors que dans l'autre tube il prend presque immédiatement la couleur violette caractéristique.

La saponification totale de l'éther a lieu quand la température de son mélange avec de l'eau est portée à environ 100°.

Dans un tube à essai on introduit quelques gouttes d'éther et environ 10 cc. d'eau. On agite en présence d'un peu de soude; l'éther se dissout. On neutralise avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le mélange ne précipite pas par le chlorure de baryum, mais si l'on place le tube dans le bain-marie il se dépose peu à peu du sulfate de baryum.

Toutes ces expériences montrent bien que nous avons affaire à l'éther neutre qui se saponifie facilement pour donner l'éther acide, et ce dernier lui-même, qui est stable à la température ordinaire, est facilement saponifié à 100°.

L'éther neutre peut remplacer l'acide sulfurique comme cataly-

(2) *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 703.

seur dans la réaction de l'alcool absolu sur l'épichlorhydrine, ainsi que le montre l'exemple suivant :

On chauffe à reflux, pendant 20 h., un mélange de 46 gr. d'alcool absolu et 46 gr. d'épichlorhydrine, et 4gr,5 de l'éther sulfurique de l'épichlorhydrine. On termine l'opération comme dans les cas précédents. Ou obtient 46 gr. d'éthoxychlorhydrine pure.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,
Institut de Pasteur de Paris.

N° 155. — Action du chlorure de cyanogène sur quelques organomagnésiens secondaires, par MM. V. GRIGNARD et KASHICHI ONO.

13.9.1926.

L'un de nous a montré antérieurement (1) que l'action des organomagnésiens mixtes sur le chlorure de cyanogène donnait lieu, d'une manière générale, à une réaction en deux phases dont la première fournissait, après hydrolyse, un nitrile, et la deuxième, une cétone, en passant par la cétimine correspondante :

$$Cl\text{-}C{\equiv}N + RMgX = Cl\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}NMgX \rightarrow R\text{-}C{\equiv}N$$

$$RMgX + Cl\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}NMgX = MgXCl + R\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}NMgX \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}O$$

Cependant, en essayant d'appliquer cette méthode aux magnésiens cyclohexyliqnes, Grignard et Bellet (2) avaient trouvé que le processus réactionnel était tout différent et parallèle à celui du bromure et de l'iodure de cyanogène, conduisant, ici, au dérivé chloré du radical employé.

$$RMgX + ClCN = R\text{-}Cl + (CN)Mg\,X$$

Ces auteurs interprétèrent ce fait en admettant qu'il s'agissait, là, d'une influence particulière, due à l'enchaînement cyclanique.

Mais en examinant de plus près l'ensemble des résultats précédents, on pouvait remarquer que tous les magnésiens essayés qui avaient conduit à des nitriles étaient des magnésiens primaires ou aromatiques, tandis que, seuls, les magnésiens aberrants étaient secondaires. On pouvait donc se demander si l'anomalie n'était pas due précisément à la nature secondaire du magnésien.

A la vérité, Grignard et Ch. Courtot (3) avaient bien obtenu un nitrile avec un magnésien secondaire, le magnésien de l'indène :

$$C_9H_6\text{(indène)}{>}CHMgBr + ClCN = C_9H_6\text{(indène)}{>}CH\text{-}CN + MgBrCl$$

(1) V. Grignard, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 388.
(2) *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 44. — Voir : *Ann. ch.*, 1915, t. **4**, p. 28; 1919, t. **12**, p. 364.
(3) *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 361.

mais la constitution de ceiui-ci est bien spéciale et ne saurait autoriser une généralisation.

Aussi avons-nous décidé d'entreprendre, du point de vue de cette réaction, une étude systématique des magnésiens secondaires.

L'hypothèse émise plus haut a été confirmée. Tous les magnésiens secondaires, de caractère aliphatique et saturé, les seuls que nous ayons essayés, ont donné, comme produit principal, le dérivé chloré correspondant, accompagné d'une petite quantité de nitrile. Dans la série aliphatique, on obtient environ 70 0/0 du premier corps et 8 à 10 0/0 du second, tandis que dans la série aromatique, le dérivé chloré tombe au-dessous de 50 0/0, sans augmentation du nitrile et ce résultat s'explique, peut-être, en partie, par la formation d'une quantité notable du produit de duplication du radical organique.

Si nous examinons ces résultats à la lumière de la théorie des composés oxoniens intermédiaires, préconisée par l'un de nous, nous aurons, en première phase, le complexe :

```
          Cl——C=N-MgX
              :
R1\           :   /C2H5
   >CH ...... O<
R2/               \C2H5
```

Lorsque la valence de l'oxygène régresse, plusieurs processus sont possibles, le radical du magnésien pouvant se souder soit au C de ClCN, soit au Cl avec réarrangement moléculaire de C=N-MgX. Alors que le radical primaire du magnésien a plus d'affinité pour le C, le radical secondaire a plus d'affinité pour le Cl. On peut voir là un phénomène analogue à ceux que nous connaissons déjà, relativement à la fixation des halogènes sur le carbone, l'affinité étant toujours plus grande vis-à-vis du C le plus substitué. Et nous pouvons, sans doute, en conclure qu'un magnésien tertiaire donnera encore moins de nitrile et plus de dérivé chloré. Il est d'ailleurs normal, en raison de la plus grande affinité du brome et de l'iode pour les radicaux incomplets que le bromure et l'iodure de cyanogène réagissent dans le même sens, même avec les magnésiens primaires.

Du point de vue pratique, nous savons qu'il est possible de tourner la difficulté résultant de cette anomalie de la réaction, en appliquant la méthode au cyanogène (1). Et il est vraisemblable que cette dernière, comme dans la série cyclohexanique, permettra dans bon nombre de cas de suppléer à l'insuffisance plus ou moins complète des autres procédés.

Partie expérimentale.

Le chlorure de cyanogène a été préparé par la méthode de Held, mise au point par Ch. Mauguin et L. J. Simon (2). Comme éthers

(1) V. Grignard, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 388. ; V. Grignard et E. Bellet, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 44.

(2) *C. R.*, 1919, t. 169, p. 383.

halogénés, on a employé les éthers bromhydriques d'une série d'alcools secondaires aliphatiques et aromatiques; ils ont été préparés par les méthodes classiques (HBr fumant, Norris, Bodroux). La technique a été généralement la même que dans les recherches antérieures; il suffira de la rappeler sommairement.

Bromure de magnésium-isopropyle-(propane-2-bromomagnésium).

On a dissous 7gr,5 de ClCN, parfaitement desséché sur $CaCl^2$, dans 50 gr. d'éther anhydre, et on a siphonné, goutte à goutte, dans cette solution, en agitant, 0mol,1 de bromure de magnésium-isopropyle. Le liquide commence par se séparer en deux couches, puis il y a précipitation progressive d'un magma visqueux, brunâtre, adhérant au fond du ballon. Après 12 heures de repos, on hydrolyse par de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique dilué. On sépare la solution éthérée, on la lave au bicarbonate, on la sèche et on distille l'éther au bain-marie. Le résidu est constitué par le nitrile isobutyrique bouillant à 107-108°, sous 743 mm. et identique à celui décrit par Letts (1). Rendement 9 0/0 par rapport à l'éther bromhydrique initial.

Dans le cas présent, nous avons dû reprendre le distillat éthéré. En le rectifiant soigneusement au moyen d'une grande colonne Vigreux, nous avons isolé une portion bouillant légèrement au-dessus de l'éther. On en élimine l'éther restant par une série de lavages à l'eau et on obtient finalement le chlorure d'isopropyle, passant à 35-36°, sous 743 mm. et présentant les constantes suivantes :

$$d_{15}^{15} = 0,8652 \,;\; n_D^{15} = 1,3754 \,;\; \text{d'où}\; \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 20,799 \,;\; \text{calc. Rm} = 20,858$$

Le dosage du chlore a donné : Cl 0/0 = 45.0 ; calculé pour C^3H^7Cl, Cl = 45,19.

Le rendement en chlorure d'isopropyle a été de 67 0/0 (rapporté toujours au bromure initial) et il y a eu certainement des pertes au cours de la séparation.

Pentane 3-bromomagnésium.

Nous sommes partis du 3-bromopentane que nous n'avons pas trouvé décrit et que nous avons préparé au moyen du diethylcarbinol par la méthode de Bodroux (2). Rendement 80 0/0 en produit pur, bouillant à 116°,5-117°,5 sous 742 mm.

Trouvé : Br 0/0 = 52,8 ; calculé, 52,96

$$d_{19}^{19} = 1,1993 \,;\; n_D^{19} = 1,4403 \,;\; \text{d'où}\; \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 33,178 \,;\; \text{calc. Rm} = 32,993$$

La préparation du magnésien correspondant ne présente rien de

(1) *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 671.
(2) *C. R.*, 1915, t. 160, p. 204.

particulier et sa réaction sur le ClCN se comporte comme précédemment.

Le traitement fournit encore un peu de nitrile diéthylacétique (8 0/0), bouillant à 144-146°, sous 753 mm. et déjà préparé par Freund et Herrmann (1) en déshydratant l'amide correspondante par P^2O^5.

Le produit principal est le 2-chloropentane, passant à 104-105° sous 753 mm. (70 0/0).

Trouvé : Cl 0/0 = 33.2 ; calculé, 33,33

$$d^4_{14,5} = 0,8967 ; \; n_D^{14,5} = 1,4163 ; \text{ d'où } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 29,80 ; \text{ calc. Rm} = 30,067$$

Nonane 5-bromomagnésium.

L'éther bromhydrique du dibutylcarbinol dont nous sommes partis se prépare facilement d'après Malengreau (2). Le rendement est de 73 0/0 en produit pur, bouillant à 98-99°, sous 12 mm. Il n'avait pas encore été décrit.

Trouvé : Br 0/0 = 38,7 ; calculé, 38,62

$$d^4_{14} = 1,0845 ; \; n_D^{14} = 1,4544 ; \text{ d'où } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 51,69 ; \text{ calc. Rm} = 51,405$$

Ce bromure donne facilement un magnésien qui réagit sur ClCN comme précédemment.

On obtient : 1° un peu de nitrile dibutylacétique, encore inconnu, bouillant à 99-101°, sous 11 mm. Il ne paraît pas être tout à fait pur. On a trouvé, en effet :

N 0/0 = 8,9 ; Calculé pour $C^{10}H^{19}N$. N = 9,15

$$d^4_{16,5} = 0,8110 ; \; n_D^{16,5} = 1,4034 ; \text{ d'où } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}\, 46,077 ; \text{ calc. Rm} = 45,534$$

2° 68 0/0 de chlorure de dibutylcarbinol (5-chlorononane) qui ne semble pas, non plus, avoir été décrit, jusqu'à présent. Il bout à 85-87°, sous 14 mm.

Trouvé : Cl 0/0 = 21,7 ; calculé, 21,83.

$$d^4_{15} = 0,8639 ; \; n_D^{15} = 1,4314 ; \text{ d'où } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 48,599 ; \text{ calc. Rm} = 48,476$$

Ethylbenzène α-bromomagnésium.

Nous sommes partis de l'éther bromhydrique du phényl méthyl carbinol qui bout à 95-96° sous 16 mm. Par le même cycle d'opérations que précédemment, on aboutit :

(1) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 191.
(2) *Bull. Ac. roy. Belg.*, 1906, p. 802 ; *C. R.*, 1907 (I), p. 1398.

1° A l'α-chloréthylbenzène (47 0/0), bouillant à 91-92°, sous 15 mm.

Trouvé : Cl 0/0 = 25.3 ; calculé pour C^8H^9Cl, Cl = 25,24

$d^{15}_{15} = 1,0598$; $n^{15}_{D} = 1,5337$; d'où $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 41,157$; calc. Rm = 40,589

Il y a ici un phénomène d'exaltation déjà observé par différents chimistes dans des cas analogues.

2° Au nitrile hydratropique, $C^6H^5-CH(CH^3)-CN$, 10 0/0, bouillant à 127-128°, sous 12 mm. et déjà décrit par V. Meyer (1).

3° Au diphényl-2.3-butane (5 0/0) qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 123,5-124°.

Ce corps a déjà été obtenu par divers auteurs, principalement en réduisant les dérivés α-halogénés de l'éthylbenzène. Eu particulier, il a été préparé récemment par Ley et Rinke (2) en faisant réagir le magnésium (2 gr.) sur l'α-brométhylbenzène (13 gr.), dans l'éther anhydre. Or ils se sont placés dans les conditions convenables pour préparer le magnésien (Mg est même en léger excès). Pour réaliser dans de bonnes conditions la duplication du radical, il eût fallu, vraisemblablement, moitié moins de magnésium Cependant ces auteurs ne font aucune allusion à la formation d'un magnésien et on pourrait croire, en les lisant, que celui-ci ne se fait pas. Nous venons de voir qu'il en est tout autrement.

Propylbenzène α-bromomagnésium.

Le phényl éthyl carbinol a été transformé en bromure au moyen de l'acide bromhydrique fumant (5 p.). Rendement, 73 0/0 en produit pur bouillant à 112-114°, sous 15 mm. Il n'avait pas encore été préparé.

Trouvé : Br 0/0 = 39.9 ; calculé pour $C^9H^{11}Br$, Br = 40,18

$d^{19}_{19} = 1,3098$; $n^{19}_{D} = 1,5517$; d'où $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 48,431$; calc. Rm = 48,118

La réaction a donné :

1° Du propylbenzène α-chloré (42 0/0), bouillant à 97-98°, sous 14 mm. Il ne semble pas être tout à fait pur.

Trouvé : Cl 0/0 = 22.7 : calculé pour $C^9H^{11}Cl$, Cl = 22,95

$d^{4}_{19.5} = 1,0335$; $n^{19.5}_{D} = 1,5252$; d'où $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 45,848$; calc. Rm = 45,189

Il a déjà été obtenu par Meisenheimer (3).

2° Un peu de nitrile α-éthyl phénylacétique (8 0/0), bouillant à 141-143°, sous 8 mm. et déjà préparé par Neure (4).

3° Enfin 6 0/0 de 3.4-diphénylhexane, fondant, après une seule

(1) *Lieb. Ann.*, 1889, t. **250**, p. 123.

(2) *D. ch. G.*, 1923, p. 771. Le point de fusion indiqué par Klages atteint 126°.

(3) *Lieb. Ann.*, 1925, t. **442**, p. 193.

(4) *Lieb. Ann.*, 1889, t. **250**, p. 153.

recristallisation, à 89,5-90°5 [Moritz et Wolffendein (1) indiquent 88°; Kohler (2), 92°].

Bromure de magnésium-benzhydrile.

Le bromure de benzhydrile ayant, comme on l'a montré (3), de grandes aptitudes réactionnelles et réagissant rapidement sur son magnésien au cours de la préparation de celui-ci, il est préférable d'employer le mode opératoire de Ph. Barbier, c'est-à-dire de faire tomber sur le magnésium, après amorçage de la réaction, et en agitant, une solution éthérée de bromure de benzhydrile et de chlorure de cyanogène (celui-ci en léger excès).

Le produit de la réaction a l'aspect habituel; l'hydrolyse a donné :

1° 42 0/0 de chlorure de benzhydrile distillant à 169-170°, sous 17 mm. et fondant à 13-14°.

Trouvé : Cl 0/0 = 17,4; calculé pour $C^{13}H^{11}Cl$, Cl = 17,51

$$d^{4}_{19,5} = 1,1398\,;\; n_{D}^{19.5} = 1,5959\,;\; \text{d'où } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 60,439\,;\; \text{calc. Rm} = 60,314$$

2° A peu près 8 0/0 de nitrile diphényl acétique, bouillant à 184-187°, sous 16 mm. et fondant à 74-75°. Il a déjà été décrit par différents chimistes.

3° Enfin, un peu de tétraphényléthane symétrique (5 0/0) fondant à 209-210° et déjà connu également.

Institut chimique de l'Université de Lyon,
Laboratoire de Chimie générale.

N° 156. — Sur l'oxyde de mésityle et quelques dérivés halogénés, par M. Jean DŒUVRE.

(23.9.1926.)

La plupart des chimistes qui ont étudié l'oxyde de mésityle ont indiqué, pour cette cétone, des constantes physiques présentant entre elles des différences appréciables; cela semble indiquer que l'oxyde de mésityle n'est pas un corps unique mais vraisemblablement un mélange d'isomères en proportions variables.

Harries (4) a trouvé qu'il existait deux isomères de l'oxyde de mésityle; l'un se combinant avec SO^3NaH, l'autre n'entrant pas en réaction avec ce sel de sodium.

Morton (5) a repris l'étude de l'action de SO^3NaH et n'a trouvé qu'un seul composé se combinant quantitativement; en outre, après décomposition de la combinaison bisulfitique, il a obtenu un corps identique au composé primitif.

(1) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 2533.
(2) *J. Am. chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 395.
(3) L. Bert, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 324.
(4) *Lieb. Ann.*, 1904, t. **330**, p. 189.
(5) *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 719.

Hibbert (1) a pensé que l'oxyde de mésityle pourrait être un mélange des 2 formes isomères :

$$\alpha)\quad CH^2{=}\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

$$\beta)\quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{=}CH{-}CO{-}CH^3$$

Nous avons essayé de rechercher par ozonisation quantitative dans quelle mesure l'oxyde de mésityle était un mélange de ces deux isomères de position.

Nous avons préparé l'oxyde de mésityle par action de C^2Ca sur l'acétone suivant le mode d'obtention indiqué par Bodroux et Taboury (2). Au lieu d'utiliser le dispositif compliqué de ces chimistes, nous avons préféré faire agir à froid le carbure sur l'acétone. La préparation dure deux semaines environ, mais n'exige aucune surveillance ni appareillage spécial. On utilise un poudrier muni d'un bouchon de liège surmonté d'un tube effilé. On ajoute à l'acétone, par petites portions, durant une semaine, un excès de C^2Ca, en grains de la grosseur d'une noisette (800 gr. acétone purifiée du commerce, 150 gr. C^2Ca). L'attaque ne tarde pas à se produire et se continue lentement. Après un contact de deux semaines au total, on sépare la chaux par filtration, on acidifie le filtrat par quelques gouttes de CH^3COOH. L'acétone non attaquée est volatisée, on distille ensuite sous pression réduite jusqu'à 90° sous 15 mm.; on recueille une portion moyenne comprenant de l'oxyde de mésityle et du diacétone-alcool formé par action de la chaux sur l'acétone. Par distillation, en présence d'une trace d'iode, suivant le mode opératoire d'Hibbert (3), cet alcool cétonique est déshydraté en oxyde de mésityle. Après plusieurs rectifications, on obtient de l'oxyde de mésityle pur.

En tenant compte de l'acétone récupérée, le rendement est de l'ordre de 25 0/0 (4).

La fraction principale recueillie entre 128°,5-129°,5$_{corr.}$ sous 740 mm. possédait les constantes suivantes: $n_D^{22} = 1,4425$ $d_4^{22} = 0,860$.

Cette fraction a été soumise à la méthode d'ozonisation quantitative, en milieu hydroacétique, que nous avons utilisée antérieurement en collaboration avec MM. Grignard et Escourrou (5).

Nous avons obtenu 95 0/0 d'acétone correspondant à 95 0/0 de la forme β :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{=}CH{-}CO{-}CH^3$$

(1) *Am. Chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1748.

(2) Bodroux et Taboury, *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. **3**, p. 829.

(3) Hibbert, *loc. cit.*

(4) Pour l'obtention rapide d'une quantité importante d'oxyde de mésityle, il est préférable d'employer le mode de préparation préconisé par R. Locquin, *Ann. Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 32; (condensation de l'acétone par NaOH, puis déshydratation par l'acide oxalique).

(5) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669.

Le dosage de la forme α n'a pas été possible, car la décomposition de l'ozonide de la forme β donne naissance, comme l'ont indiqué Harries et Turk (1), au peroxyde du méthylglyoxal

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH\langle{}^{O}_{O}\rangle$$

; et ce dernier corps, par hydratation, conduit à un mélange en proportions variables de $CH^3\text{-}CO\text{-}CHO$, CH^3COOH, $HCOOH$.

La précision de la méthode de dosage de la forme β n'est pas suffisante pour permettre de conclure avec certitude, par différence, à l'existence de 5 0/0 de la forme α.

Nous pouvons simplement affirmer que l'oxyde de mésityle étudié répondait, sinon en totalité, du moins en très grande partie à la formule suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

L'oxyde de mésityle étant une cétone α–β non saturée, possédant un système de deux doubles liaisons conjuguées, nous avons recherché si un pareil système avait, comme dans le cas de la réfraction moléculaire, une influence sur la valeur du parachor.

Sous le nom de parachor, Sugden (2) a désigné la valeur suivante :

$$P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D - d}$$

M indique la masse moléculaire du corps étudié.
γ la tension superficielle en dyn./cm. à la température $t°$.
D la densité du liquide étudié en gr. par cc. à $t°$.
d la densité de la vapeur en gr. par cc. à $t°$.

La tensiou superficielle a été déterminée en employant un compte-goutte de Duclaux (3), maintenu à température constante et dans une atmosphère saturée de la vapeur du liquide étudié ; le liquide de comparaison employé a été le benzène, dont les propriétés physiques (tension superficielle et densité) sont voisines de celles de l'oxyde de mésityle, condition nécessaire pour l'application correcte de la loi de Tate.

La tension superficielle de l'oxyde de mésityle, à 22°, a été trouvée :

$$\gamma_{22°} = 27{,}7 \text{ dyn./cm.}$$

Parachor observé = 261,7.
Parachor calculé (4) = 266,2.
Différence = — 1,7 0/0.

Cette différence est dans les limites de celles trouvées par Sugden dans la détermination des parachors de divers composés organiques.

(1) Harries et Turk, *Lieb. Ann.*, 1910, t. **374**, p. 338.
(2) Sugden, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1177.
(3) Duclaux, *Ann. ph. et Ch.*, (4), 1870, t. **21**, p. 378 ; (5), t. **2**, p. 233 ; (5), 1878, t. **13**, p. 84.
(4) Les parachors atomiques et structuraux employés sont ceux de Sugden (*loc. cit.*).

Le système de deux doubles liaisons conjuguées ne semble pas avoir d'effet sur la valeur du parachor; néanmoins il serait utile, avant de tirer une conclusion certaine, d'examiner un certain nombre de composés organiques (1).

Oxyde de mésityle monochloré :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \\ & C = C\text{-}CO\text{-}CH^3 & \\ CH^3 \nearrow & \;\;\;| & \\ & \;\;\;Cl & \end{matrix}$$

Ce corps à été obtenu antérieurement par Pauly et Lieck (2), puis par Slawinski (3).

En faisant barboter un mélange, à volumes égaux, de chlore et d'air secs dans de l'oxyde de mésityle (1 mol. de Cl pour 1 mol. de cétone) dilué dans 3 fois son poids de CCl^4 et refroidi énergiquement par de la glace et du sel marin, on obtient un mélange de plusieurs corps dont la séparation, par distillation sous pression réduite, est difficile. On recueille ainsi de l'oxyde de mesityle monochloré, dichloré et trichloré.

Le dérivé monochloré provient vraisemblablement du composé dichloré :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \\ & C\text{—}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 & \\ CH^3 \nearrow & |\quad\;\; | & \\ & Cl\quad Cl & \end{matrix}$$

qui, par perte de HCl, donne :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \\ & C = C\text{-}CO\text{-}CH^3 & \\ CH^3 \nearrow & \;\;\;| & \\ & \;\;\;Cl & \end{matrix}$$

Il se forme 15 0/0 de produit monochloré.

Après 3 rectifications sous pression réduite, on isole une portion 72–75° sous 15 mm. (30 0/0 de la théorie), constituée par de l'oxyde de mésityle dichloré presque pur, $\begin{matrix} CH^3 \searrow & \\ & C\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ CH^3 \nearrow & | \\ & Cl \end{matrix}$, obtenu antérieurement par Pauly et Lieck (4).

(1) Dans cet ordre d'idée, nous avons examiné un échantillon de $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ que nous a obligeamment offert M. Fluchaire.

La butylidène acétone étudiée possédait les constantes suivantes :

$$Eb_{16} = 57\text{-}59°, \; D_4^{25} = 0,853$$

$$\text{Tension superficielle } \gamma_{25} = 27,7 \text{ dyn/cm.}$$

Parachor observé = 301,4
Parachor calculé = 305,2
Différence = — 1,2 0/0.

(2) Pauly et Lieck, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 501.

(3) Slawinski, *Chemik Polski*, 1917, t. **15**, p. 106; *C. A.*, 1919, p. 2867.

(4) Pauly et Lieck, *loc. cit.*

C'est un liquide incolore :

$$d_4^{17} = 1,170 \quad n_D^{17} = 1,4632.$$

$$\text{Rm observée} = 39,79 \qquad \text{Rm calculée} = 39,65$$

Analyse. — Dosage de Cl : Subst., 0gr,3830; AgCl, 0gr,6915. — Calculé pour $C^6H^{10}OCl^2$: Cl 0/0, 42,01. — Trouvé : Cl 0/0, 40,01.

On isole, en outre, un liquide incolore (7 0/0 de la théorie), qui est de l'oxyde de mésityle trichloré, vraisemblablement :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C(Cl)\text{-}CCl^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

provenant de la iixation de Cl^2 sur $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CCl\text{-}CO\text{-}CH^3$

$$Eb_{15} = 104\text{-}105° \quad d_4^{20} = 1,313 \quad n_D^{20} = 1,4873$$

$$\text{Rm observée} = 44,57 \qquad \text{Rm calculée} = 44,52$$

Analyse. — Dosage de Cl. : Subst., 0gr,3150; AgCl, 0gr,6514. — Calculé pour $C^6H^9OCl^3$: Cl 0/0, 52,30 — Trouvé : Cl 0/0, 51,15.

Pour obtenir l'oxyde de mésityle monochloré pur, nous avons fait agir la pyridine en excès et à l'ébullition sur le dérivé dichloré. C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, bouillant à 63-64° sous 27 mm. et se décomposant par distillation à la pression atmosphérique.

$$d_4^{17} = 1,061 \quad n_D^{17} = 1,4703$$

$$\text{Rm calculée} = 34,32 \qquad \text{Rm observée} = 34,86$$

$$E_{MD} = 0,54 \qquad E_{\Sigma D} = 0,40$$

Analyse. — Dosage de Cl : Subst., 0gr,5902; AgCl, 0gr,6364 — Calculé pour C^6H^9OCl : Cl 0/0, 26,79. — Trouvé : Cl 0/0, 26,68.

En comparant l'exaltation spécifique de la réfraction moléculaire de l'oxyde de mésityle monochloré $E_{\Sigma D} = 0.40$ à celle de l'oxyde de mésityle $E_{\Sigma D} = 0,78$, on remarque qu'il y a une diminution de l'exaltation, conformément aux observations d'Auwers (1) sur l'effet d'un atome d'halogène placé sur le C médian d'un système conjugué :

$$>C{=}C(Cl){-}C{=}O$$

L'oxyde de mésityle monochloré donne une semicarbazone par action du chlorhydrate de semicarbazide + acétate de soude en milieu hydro-alcoolique (CH^3OH). Il suffit de tiédir et d'abandonner quelques heures à la T ordinaire. Après cristallisation dans CH^3OH, on obtient des lamelles micacées fondant à 195°corr., presque insolubles dans la ligroïne légère.

Analyses. — Dosage de N: Subst., 0gr,1413; N 27cc,85 à 20°,5; $H_{20°}$ = 748 mm. — Calculé pour $C^7H^{12}ON^3Cl$: N 0/0, 22,16. — Trouvé : N 0/0, 21,93. — *Dosage de Cl*: Subst., 0gr,3145; AgCl, 0gr,2362. — Calculé pour $C^7H^{12}ON^3Cl$: Cl 0/0, 18,71. — Trouvé : Cl 0/0, 18,58.

(1) Auwers, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2781.

Oxyde de mésityle monobromé.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\;\; \rangle C=C\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ CH^3 \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\; Br \end{array}$$

Ce corps a été obtenu antérieurement par Pauly et Lieck (1), puis par Rupe et Kessler (2).

On fait barboter un mélange d'air sec et de vapeur de brome (1 mol.) dans de l'oxyde de mésityle (1 mol.) dilué dans deux fois son poids de ligroïne légère et refroidi par un mélange de glace et de sel marin. On ajoute ensuite progressivement et en refroidissant le mélange suivant : KOH 1 partie, eau 1 partie, alcool à 95° 4 parties. On agite vigoureusement à plusieurs reprises pour établir un bon contact.

On obtient ainsi l'oxyde de mésityle monobromé, bouillant à 70° sous 18 mm.

Analyses. — Subst., 0gr,3260 ; CO^2, 0gr,4730 ; H^2O, 0gr,1483. — Calculé pour C^6H^9OBr : C 0/0, 40,4 ; H 0/0, 5,05. — Trouvé : C 0/0, 39,6 ; H 0/0, 5,09. — Subst., 0gr,5217 ; AgBr, 0gr,5586. — Calculé pour C^6H^9OBr : Br 0/0, 45,2. — Trouvé . Br 0/0, 45,5.

C'est un liquide incolore et lacrymogène qui se décompose par distillation à la pression ordinaire. Rendement 40 0/0 (3).

$$d_4^{12,5} = 1,376 \qquad n_D^{12,5} = 1,4982$$
$$\text{Rm observée} = 37,70 \qquad \text{Rm calculée} = 37,38$$
$$E_{MD} = 0,32 \qquad E_{\Sigma D} = 0,18$$

Comme précédemment pour le dérivé chloré, il y a diminution de l'exaltation ; l'action perturbatrice de l'atome Br sur le système conjugue se fait sentir plus fortement que celle de l'atome de Cl.

L'oxyde de mésityle monobromé soumis à l'action oxydante de l'hypobromite de potasse donne :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\;\; \rangle C=C\text{-}COOH \\ CH^3 \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\; Br \end{array}$$

On fait agir une solution d'hypobromite fraîchement préparée (KOH 30 gr., Br 25gr,5, H^2O 250 cc.) sur de l'oxyde de mésityle monobromé (9gr,5) dilué dans 200 cc. d'eau. On agite pendant 6 heures, l'excès d'hypobromite est détruit par SO^4NaH ; après avoir décanté $CHBr^3$, l'addition de SO^4H^2 à 50 0/0 fait précipiter une masse cristalline. Après essorage et cristallisation dans l'eau chaude, on obtient des cristaux fondant à 88-89°.

Analyse — Subst., 0gr,5544 ; AgBr, 0gr,5798. — Calculé pour $C^5H^7O^2Br$: Br 0/0, 44,7. — Trouvé : Br 0/0, 44,5.

(1) PAULY et LIECK, *loc. cit.*
(2) H. RUPE et S. KESSLER, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4503.
(3) En remplaçant KOH alcoolique par de l'acétate de potasse en milieu acétique, nous avons obtenu ce même corps, après chauffage avec un rendement de 45 0/0.

Ces cristaux sont constitués par $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=\underset{Br}{C}-COOH$ obtenu antérieurement par Massot (1).

La semicarbazone de l'oxyde de mésityle monobromé est obtenue de la manière suivante : on dissout, dans une faible quantité d'eau, les quantités théoriques de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potasse fondu, on ajoute la cétone bromée, puis CH^3OH jusqu'à l'obtention d'une seule phase. On maintient vers 50° pendant 6 heures; il se forme un magma cristallin qui est essoré et lavé à l'eau. Après cristallisation dans CH^3OH, on obtient des cristaux fondant à 186-187°$_{corr.}$ qui correspondent à la semicarbazone de la cétone bromée.

Analyses. — Subst., 0gr,1855; N, 28cc,85 à 11° sous 751mm,5; subst., 0gr,3974; AgBr, 0gr,3145. — Calculé pour $C^7H^{12}ON^3Br$: N 0/0, 17,95; Br 0/0, 34,2. — Trouvé : N 0/0, 18,24; Br 0/0, 33,7.

Rupe et Kessler, en opérant dans des conditions expérimentales différentes, n'avaient pas obtenu de semicarbazone; ils avaient expliqué ce fait par l'action ralentissante du groupement négatif : $>C=\underset{Br}{C}-$.

Il y a lieu de remarquer que l'oxyde de mésityle monobromé, abandonné à lui-même pendant plusieurs semaines, se prend en une masse solide par suite d'une polymérisation.

La présence d'un atome de Br sur un atome de C possédant une double liaison semble donc favoriser la polymérisation, puisque $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH^3$ est stable. En effet, on peut également remarquer que $CH^2=CHBr$ se polymérise aisément tandis que $CH^2=CH^2$ reste inaltéré.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Lyon).

N° 157. — Contribution à l'étude des cires de fleurs : cire de roses; par M. H. PROPHÈTE.

(27.8.1926.)

Parmi les cires, certaines comme les cires d'abeille, de Carnauba, de Candelilla ont fait l'objet d'études particulières et sont partiellement connues à l'heure actuelle; au contraire, celles provenant des fleurs ont été à peine étudiées. Quelques travaux sur la cire des fleurs de différentes variétés de jasmin (Jasminum grandiflorum de Grasse (2) et (3), Jasminum odoratissimum (4), du trifolium incar-

(1) MASSOT, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1227.
(2) RADCLIFF, et ALLEN, *Journ. Soc. Ch. Industry*, 1909, t. **28**, p. 227.
(3) FARGEAUD, Travail diplôme de chimiste 1925, Institut de chimie et de technologie, Clermont-Ferrand; non publié.
(4) TSACHIBASHI et TASAKI, *Chem. Industry*, Tokio, 1918, t. **21**, p. 1117.

natum (1), du matricaria chamomilla (2), de mimosa (3), d'œillet (4) et d'orange (5), sont, à notre connaissance, les seules données que nous possédons sur ce sujet.

Nous avons eu, à notre disposition, une petite quantité de cire de rose provenant de la région de Grasse, obtenue par glaçage et filtrage de la solution alcoolique concrète (6).

La cire de rose se présente sous forme d'une masse solide, onctueuse au toucher, opaque, très dure, cassante, de couleur vert olive. Son odeur de rose indique qu'elle renferme encore des traces d'essence. Fondant complètement entre 55° et 58°,5 au bloc Maquenne, à 61° au tube capillaire, son point de fusion est de 61,°5 d'après le procédé Cherchelfsky (7) et son point de solidification de 58°,5-59°,5 au tube. Teneur en eau et matières volatiles à 110° : 0,68 0/0. Pourcentage en « non gras », 0,1 0/0. Complètement soluble à froid dans le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone; à chaud dans l'alcool amylique, l'acétone. Partiellement soluble, même à chaud, dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther : la partie soluble représente les portions les plus fusibles de la cire qui renferme entre autres les composés non saturés. Dans ces derniers solvants les alcools sont plus solubles que les carbures. Les solvants sont classés par ordre de solubilité décroissante.

Indice de saponification 29,8; indice d'iode (méthode de Hübl) 13; indice de Reichert Meissl 1,35; indice de Hehner 97,4 0/0; indice d'acétyle (méthode Leys (8) 31,9) (méthode Lewkowitsch (9) : procédé par filtration 30,85; procédé par distillation 31); indice d'acide 3,15; indice d'éther 26,55.

Tous ces nombres ont été déterminés sur la cire non débarrassée de l'eau et des matières volatiles qu'elle renferme. Ces indices ne nous donnent qu'un vague aperçu de la constitution de la cire; toutefois ils nous indiquent que cette cire est formée en majeure partie par de l'insaponifiable, mélangé à des acides gras presque complètement éthérifiés par des alcools supérieurs. De plus elle ne renferme qu'une très faible proportion d'acides volatils et de produits non saturés.

Nous pensons qu'il est intéressant de comparer ces différentes constantes avec celles des autres cires déjà étudiées.

(1) ROGERSON, *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1004.
(2) POWER et BROWNING, *Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 1829 et 2280.
(3) MONNERY, 1923, dip. Inst. Ch. Techn., Clermont-Ferrand; non publié.
(4) GUÉRIN, 1923, *ibid.;* non publié.
(5) MORICET, 1924, *ibid.;* non publié.
(6) Maison Tombarel frères.
(7) CHERCHEFFSKY, Analyse générale des corps gras et cires organiques, 1903, t. 1, p. 174.
(8) *Journ. Ph. Ch.*, 1922, t. 25, p. 49.
(9) LEWKOWITSCH, Huiles, graisses et cires, t. 1, 3e édition, traduction française, p. 361.

	I_S	I_I	$I_{R.M.}$	I_H	I_{Acetyl}	I_{Acide}
Cire de jasmin (Radcliffe).	65,8	52-53	»	»	»	»
— — (Fargeaud).	67,1	52,6	1,1	98,4	27	2,6
— de mimosa..........	67,9	25,2	0,85	98,1	34,8	5,5
— d'œillet..............	26,7	9,4	0,73	98,9	28,5	24,1
— d'orange............	100,5	77,1	0,78	92,4	»	6,4
— de rose..............	29,8	13	1,35	97,4	31	3,15

Séparation des acides gras et de l'insaponifiable.

Après saponification par la potasse alcoolique (durée de la saponification 3 heures), évaporation de la majeure partie de l'alcool et neutralisation de l'*excès d'alcali*, en vue d'éviter ultérieurement la formation d'une émulsion difficilement résoluble, la masse est reprise par l'eau chaude. On obtient ainsi un liquide trouble, solution alcoolique des sels de potasse des acides gras, surmonté d'une couche d'insaponifiable se solidifiant par refroidissement. Le gâteau d'insaponifiable, facile à isoler, est ensuite lavé à l'eau alcoolisée, jusqu'à neutralité des eaux de lavages, afin de le débarrasser des dernières traces d'acides gras.

Les sels de potasse des acides gras, contenus dans les eaux-mères et les eaux de lavage, sont transformés en sels de chaux par addition d'un excès d'une solution de $CaCl^2$. On filtre, lave, dessèche et épuise finalement le précipité obtenu à la benzine. L'insaponifiable entraîné se dissout tandis que les sels de chaux des acides gras restent insolubles. Pour faciliter l'épuisement il est bon de mélanger les sels de chaux avec du sable grossier, préalablement tamisé et nettoyé. Les acides sont ensuite régénérés par projection des sels de chaux dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique ou acétique. Par filtration on sépare les acides insolubles.

Les acides solubles sont extraits des eaux-mères par la benzine ou le chloroforme.

Par cette méthode la cire de rose nous a donné : insaponifiable 80,2 0/0; acides gras insolubles 17,1 0/0; acides gras solubles 1,6 0/0.

Les méthodes de M. Leys (1) (saponification en présence de benzine) fournissent également de bons résultats. Elles ont même l'avantage de permettre une saponification plus rapide (durée : 1 heure); mais elles possèdent l'inconvénient de résinifier, au cours de la saponification, une petite quantité d'acides (3,6 0/0 du poids de la cire). Ces résines forment un enduit noirâtre, gluant, fondant à 48-50°, qui fournit la réaction caractéristique des résines de Liebermann et Storch.

En opérant suivant les méthodes de M. Leys, nous avons observé

(1) *Journ. Ph. Ch.*, 1912, t. 5, p. 577, et 1925, t. 1, p. 417.

pour la cire de rose, au cours des lavages de la couche benzénique, les mêmes phénomènes que cet auteur a signalés : émulsion et suspension, dans la couche benzénique, d'un précipité floconneux, dû, d'après lui, à l'existence dans la cire d'acides-alcools à poids moléculaire élevé.

Acides gras. — 1° *Acides solubles.* — Ces acides forment une masse gluante, odorante, fondant à 57-59°. La petite quantité que nous avons pu isoler ne nous a pas permis de déterminer leurs principaux indices.

2° *Acides insolubles.* — Les acides séparés de l'insaponifiable, comme il est dit ci-dessus, fondent à 55-57°, possèdent un indice d'iode de 32 et un indice de neutralisation de 129. Ces acides totalement solubles dans la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole (à condition qu'ils ne soient pas oxydés) ne le sont que partiellement dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique.

Ils rancissent à l'air en donnant des oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole. Après un séjour de 6 mois, par exemple, dans un flacon bouché 8 0/0 des acides ont été oxydés. Les oxyacides séparés grâce à leur insolubilité dans l'éther de pétrole, forment une masse dure, de couleur rougeâtre, fondant à 80-82. Les acides non oxydés, solubles dans l'éther de pétrole, fondent à 53-54°,5 et possèdent un indice d'iode de 10. Ce chiffre étant inférieur à celui du mélange des acides, point de départ, nous devons en conclure que les oxyacides se sont formés par fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des molécules.

Que ce soit la méthode classique aux sels de plomb avec emploi, comme solvant, d'éther ou de benzine, ou la méthode de M. Leys (*loc. cit.*) aux sels de cuivre, aucun de ces procédés ne nous a permis une séparation complète des acides saturés et des acides non saturés. Nous n'avons pu obtenir les acides saturés à l'état de pureté : les produits les plus purs isolés avaient encore un indice d'iode de 4,7. Ces méthodes nous ont permis par contre de dédoubler le mélange des acides insolubles en deux fractions :

A) Les acides saturés P. F. 64-64°,5 : insolubles dans le chloroforme à froid. Indice d'iode 4,7 ; indice de neutralisation 157 ; proportion 62,3 0/0 du poids des acides.

B) Les acides non saturés P. F. 51-52°,5, solubles dans le chloroforme à froid. Proportion 37,4 0/0.

La méthode de MM. Holde, Sélium et Bleyberg aux sels de thallium (1) ne permettant qu'une séparation des acides liquides et des acides solides, on ne peut songer à l'appliquer aux cires.

Insaponifiable. — L'insaponifiable se présente sous forme d'une masse marron, dure, cassante, inodore. P. F. au bloc Maquenne 54° ; indice de saponification nul ; indice d'iode 8,6 ; indice d'acétyle 33,3 ; P. F. de l'insaponifiable acétylé 52-53°. L'insaponifiable contient des sels de potassium d'acides alcools, des carbures et des alcools. Leur séparation a été faite par le traitement au mélange alcool amylique-acide chlorhydrique d'après le mode opératoire suivant indiqué par M. Leys (*loc. cit.*).

(1) *Chem. Zeit.*, 1924, p. 448 et *Ann. chim. anal.*, 15 janvier 1925, p. 28.

Dans un becher de 500, on dissout à chaud 10 grammes d'insaponifiable dans 200 cc. d'alcool amylique. La solution obtenue, après addition de 200 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B, est portée progressivement jusqu'à l'ébullition. On laisse ensuite refroidir très lentement le mélange de manière à favoriser la séparation. Après refroidissement on se trouve en présence d'une solution amylo-chlorhydrique rouge foncé, renfermant une bouillie cristalline d'alcools, surmontée d'un gâteau solide jaune de carbures. Ce gâteau, facile à isoler, est séché et fondu à l'étuve de manière à lui enlever toute odeur amylique. Les carbures ainsi obtenus ont un indice d'acétyle de 2,1. Ils contiennent donc encore des traces d'alcools dont on peut les débarrasser en recommençant une deuxième fois le traitement de M. Leys avec 25 cc. d'alcool amylique et 25 cc. d'acide chlorhydrique.

Pour obtenir les alcools, on porte à l'ébullition la solution amylochlorhydrique puis on verse 100 cc. d'eau chaude. On agite fortement, décante et répète deux fois ce lavage. L'acide passe dans la couche aqueuse. Finalement on distille la majeure partie de l'alcool amylique et porte le résidu à l'étuve pour enlever les dernières traces de solvant. On obtient ainsi une substance noire fondant à 52°, constituée par un mélange d'alcools et d'acides alcools partiellement éthérifiés par l'acide chlorhydrique.

Pour séparer les alcools et les acides alcools, on dissout le mélange P. F. 52° dans 100 cc. de benzine et on le saponifie par 10 cc. de potasse alcoolique N/2. Au bout d'une heure d'ébullition, on ajoute 100 cc. d'eau tiède et on continue le chauffage de manière à parfaire la séparation des deux couches. Les sels de potasse des acides alcools passent dans la couche aqueuse. On décante, lave à nouveau la couche benzénique et transvase finalement cette solution dans une capsule tarée. Par évaporation on obtient les alcools. On pèse.

Les acides alcools sont extraits de la couche aqueuse par acidulation. On filtre, lave, sèche et épuise le filtre au chloroforme. Le solvant évaporé laisse comme résidu les acides-alcools.

Avec la cire de rose, en suivant le processus indiqué ci-dessus, nous avons obtenu : carbures : 7^{gr},01; alcools 2^{gr},52; acides-alcools 0^{gr},4. Soit, si l'on rapporte à 100 gr. de cire :

Carbures	56,5 0/0
Alcools	20,2
Acides-alcools	3,2

Ce procédé de séparation est très important, car il permet de savoir si une cire contient des acides-alcools et comme ce groupe n'a été signalé que dans les cires végétales, peut-être cette méthode pourrait-elle permettre de différencier les cires végétales des autres corps gras.

Remarque. — Le mélange des carbures obtenu au cours de cette séparation renferme de nombreux points noirs. Pour purifier la masse, les carbures sont dissous dans le chloroforme et la solution filtrée. Le filtre retient les corps noirs. Les carbures sont régénérés de la solution chloroformique par évaporation du solvant.

Carbures. — Les carbures bruts, séparés comme il a été dit ci-dessus, sont exempts d'alcools (indice d'acétyle nul) mais possèdent un indice d'iode de 8,6. P. F. du mélange 53-55°. Soluble à chaud dans la benzine, le chloroforme et l'alcool amylique. L'épuisement par l'alcool à température ordinaire permet de dissoudre environ 23 0/0 de carbure, l'épuisement au soxhlet laisse un résidu de 3,4 0/0 fusible à 58°,5.

Les carbures peuvent être décolorés, après dissolution dans le chloroforme, par ébullition prolongée de cette solution avec du noir animal (durée de chauffe : 6 heures). Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une masse débarrassée de toute trace de matière colorante.

Une séparation complète des carbures non saturés des carbures saturés est impossible par cristallisation fractionnée dans l'alcool, même en présence de benzine; toutefois le procédé permet d'isoler une certaine quantité de carbures saturés purs. Nous donnons dans le tableau suivant le résultat des divers fractionnements que nous avons opérés en partant de 10 grammes de carbures. Les fractions, solubles dans l'alcool à chaud, et obtenues par filtration puis fusion à l'étuve des précipités formés par refroidissement, sont désignées par les lettres A, B, C, D... et les fractions solubles à froid qui proviennent de l'évaporation du solvant par les lettres *a*, *b*, *c*, *d*...

	P. F.	Indice d'iode	Poids
A	54-56°	7,1	9,2
a	36-41	25,8	0,8
B	56	5,53	8,74
b	44	36,8	0,46
C	57-58	5,1	8,37
c	»	15,1	0,37
D	60-60,5	2,76	3,85
d	46-47	7,1	4,52
E	60,5	1,95	3,34
e	51	8,05	0,11
F	61,5-62	nul	2,4
f	55,5-56	7	»

Le mélange de carbures saturés purs P. F. 61°,5-62° soumis à de nouvelles cristallisations peut être dédoublé en ses trois constituants : le triacontane P. F. 65°,5-66°, l'heptacosane P. F. 59°,5 et l'hexacosane P. F. 56°. Dans ce mélange l'hexacosane n'existe d'ailleurs qu'à l'état de traces.

Pour effectuer la séparation complète des deux groupes de carbures, nous avons dû recourir à la transformation des carbures non saturés en dérivés bromés. Le mélange brut provenant de l'addition du brome est soumis ensuite à des distillations fractionnées sous pression réduite, et les différentes fractions recueillies sont à nouveau soumises à des cristallisations fractionnées dans le mélange alcool-benzine (2 p. alcool, 1 p. benzine).

1° *Bromuration.* — Cette bromuration a été effectuée par la méthode Schlagdenhausen et Braun (1) (addition de brome en solu-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1891, p. 591.

tion chloroformique). Le produit obtenu. P. F. 47°-51°, est complètement soluble à chaud dans la benzine, le chloroforme, l'alcool amylique, l'acide acétique; mais peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther. L'indice de brome trouvé est de 5,3, celui calculé d'après l'indice d'iode est de 5,4. Ces résultats concordants permettent de supposer que tout le brome employé a été fixé par addition sur les carbures non saturés.

2° *Fractionnement.* — Une première distillation permet de séparer la masse en trois fractions :

	P. Eb.		P. F.	
a) Fraction......	180-200°	sous 18 mm.	25-27°	(1/5 de la masse)
b) Fraction......	200-230	—	29-36	(2/5 —)
c) Fraction......	230-275	—	38-52	(2/5 —)

Les dérivés bromés passent complètement dans les deux premières fractions. Chacune des fractions obtenues soumise à un nouveau fractionnement fournit :

		P. Eb.		P. F.
a)	Fraction 1............	190-210°	sous 22 mm.	25-28°
	Fraction 2............	215-225	—	32-33
b)	Fraction 1............	225-235°	sous 22 mm.	36-38°
	Fraction 2............	235-245	—	41-44
	Fraction 3............	245-255	—	45-48
	Fraction 4............	255-290	—	51-56 (peu)
c)	Fraction 1............	230-260°	sous 16 mm.	48-53°
	Fraction 2............	260-290	—	55-48

Parfois pendant la distillation, il se produit une volatilisation d'une matière blanche, grasse au toucher, à odeur de paraffine, ne contenant pas de brome, ce qui indique une tendance assez prononcée des carbures saturés à la volatilisation.

Le fractionnement par cristallisation dans le mélange alcool benzine nous a donné finalement les composés suivants :

a)
- Fraction 1 : Eicosane (le plus abondant), dérivé bromé A (P. F. 27°) hexadécane.
- Fraction 2 : Henicosane (traces), dérivé bromé B (P.F. 38,5-39°), eicosane (le plus abondant), dérivé bromé A, hexadécane (traces).

b)
- Fraction 1 : Docosane, henicosane, dérivé bromé B (peu), eicosane, dérivé bromé A (traces).
- Fraction 2 : Hexacosane (traces), tricosane, docosane, henicosane (peu), dérivé bromé B (peu), eicosane (peu).
- Fraction 3 : Hexacosane (peu), tricosane (abondant), docosane, henicosane (traces).
- Fraction 4 : Hexacosane (abondant), tricosane.

c)
- Fraction 1 : Triacontane (traces), heptacosane (abondant), hexacosane, tricosane, docosane (traces).
- Fraction 2 : Triacontane, heptacosane, hexacosane.

Ces différents carbures, déjà signalés à l'état naturel et dont la plupart ont été reproduits par des méthodes synthétiques, ont été caractérisés par la constance de leur point de fusion après plusieurs cristallisations, leur forme cristalline et leur température d'ébullition :

En résumé, de la cire rose nous avons isolé les carbures saturés suivants :

		P. F.	P. Eb.		
Triacontane	$C^{30}H^{62}$	65°5-66°	315°	sous 30 mm.	(1)
Heptacosane.....	$C^{27}H^{56}$	59,5	280-284°	— 24 —	(2)
Hexacosane	$C^{26}H^{54}$	56	272-275	— 30 —	(3)
Tricosane	$C^{23}H^{48}$	48	254-255	— 30 —	(4)
Docosane........	$C^{22}H^{46}$	44,5	245-248	— 30 —	(5)
Henicosane......	$C^{21}H^{44}$	40,5	222-223	— 24 —	(6)
Eicosane........	$C^{20}H^{42}$	36,5	220°	— 30 —	(7)
Hexadécane.....	$C^{16}H^{34}$	18	168-178	— 24 —	(5)

ainsi que deux dérivés bromés d'addition fondant à 27° et 38°,5-39°.

A l'état impur, les carbures cristallisent en aiguilles; mais, au fur et à mesure que la purification s'avance, ces aiguilles font place à des lamelles hexagonales ou losangiques, de faible épaisseur. Quand le produit est pur, les aiguilles ont complètement disparu et les lamelles apparaissent au microscope comme nettement séparées les unes des autres. Pour les termes les moins élevés, les hexagones ont leurs sommets légèrement arrondis. Ces lamelles vues en masse ont un vif éclat nacré.

A l'état fondu, les termes les plus élevés ont l'aspect de la paraffine; ils se présentent sous forme d'une masse blanche, amorphe, opaque et très dure, tandis que les termes inférieurs sont cristallisés, translucides et de consistance moindre. Tous les carbures saturés ont une odeur prononcée de paraffine, ce qui permet de les différencier des carbures bromés.

La solubilité dans l'alcool des carbures saturés diminue lorsque

(1) GARNIER, Thèse de doctorat, Nancy 1910. — POWER et BROWNING (*loc. cit.*). — CLEWER, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 2221. — GASCARD, Thèse Faculté des Sciences, Paris, 1919, Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée. — GODSON, *Biochem. Journ.*, 1922, t. **16**, p. 489. — SANDO, *Journ. biol. Chem.*, 1923, t. **56**, p. 457. — FARGEAUD, 1925 (*loc. cit.*).

(2) SCHWALB, *Ann. Chem.*, 1886, t. **235**, p. 106. — POWER et TUTIN, *Arch. d. Pharm.*, 1907, t. **245**, p. 337. — POWER, 1910, t. **37**, p. 231. — GARNIER, (*loc. cit.*). — KLOBB, *Ann. chim. Phys.*, 1911, t. **22**, p. 5. — VON FRIEDRICH CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, 1913, p. 812. — GASCARD (*loc. cit.*). — DAMOY, Thèse faculté de Pharmacie, Paris 1924. Contribution à l'étude chimique de la cire d'abeilles. — FARGEAUD (*loc. cit*).

(3) MABERY, *Am. chem. Journ.*, 1902, t. **28**, p. 165 et 1905, t. **33**, p. 251. — GASCARD (*loc. cit.*).

(4) MABERY t. **28** et **33** (*loc. cit.*). — KRAFFT, *Soc. Chim.*, Paris, 1882, t. **38** p. 394.

(5) MABERY, t. **28** (*loc. cit.*). — KRAFFT (*loc. cit.*).

(6) MABERY, t. **28** (*loc. cit.*) — KRAFFT (*loc. cit.*). — MAI, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 2135.

(7) KRAFFT (*loc. cit.*).

le poids moléculaire augmente; c'est ainsi que les termes inférieurs, par conséquent les plus fusibles, sont solubles à froid, tandis que les termes élevés ont une solubilité faible même à chaud. Tous sont solubles dans le chloroforme et la benzine à chaud.

ALCOOLS. — Le mélange d'alcools, obtenu comme il a été dit ci-dessus, forme une masse marron homogène fondant à 55-58° (bloc maquenne). Indice d'iode 5,7; indice d'acétyle (méthode Lewkowitsch, procédé par filtration) 141; P. F. des alcools acétylés 45-47°. Par incinération, cette substance ne laisse aucun résidu; elle ne renferme donc pas de sels de potassium d'acides alcools, mais elle contient de petites quantités de carbures.

Nous avons essayé de séparer les différents constituants de ce mélange par cristallisation fractionnée dans la benzine et dans l'alcool en présence ou non de benzine. Malheureusement, les solutions obtenues à chaud, laissent déposer par refroidissement une masse amorphe, difficile à filtrer et retenant toujours des quantités notables de solvant. La séparation peut être effectuée par la transformation des alcools en éthers acétiques. Ces éthers sont ensuite fractionnés d'abord par distillation sous pression réduite puis par cristallisation dans le mélange à volumes égaux d'alcool et d'acétone.

1° *Préparation des éthers acétiques.* — On chauffe 3 heures à l'ascendant à température d'ébullition 50 cc. d'anhydride acétique et 20 gr. d'alcools. Le produit obtenu est lavé à l'eau chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Les alcools acétylés, séchés puis fondus à l'étuve, forment une masse légèrement gluante, soluble à froid dans le chloroforme, à chaud dans l'alcool et l'acétone. La solubilité est plus grande dans l'acétone que dans l'alcool.

2° *Fractionnement.* — Par distillation nous avons séparé les éthers acétiques en trois fractions :

a)	P. Eb. 230-250° sous 24 mm.		P. F. 42°
b)	P. Eb. 250-260	—	P. F. 45
c)	P. Eb. 260-280	—	P. F. 50-52°

Au fond du ballon il reste un léger résidu constitué par les impuretés des alcools, en mélange avec une petite quantité du dérivé le moins fusible (P. F. 61°).

Par cristallisation, ces trois fractions nous ont donné :

Partie *a* : 3 composés, un liquide et deux solides. P. F. 28° et 42°.
Partie *b* : 4 — solides fondant à 28, 42, 56 et 61°.
Partie *c* : 3 — — à 42, 56 et 61°.

La pureté de ces produits solides a été établie par la constance du point de fusion.

Par saponification, ces éthers conduisent aux alcools correspondants:

	P. F.		P. F.
Ether acétique............	28°	Alcool correspondant...	39,5
—	42	— ...	56
—	56	— ...	62

Le dérivé acétique fondant à 61° conduit à un mélange de deux

alcools fondant à 62° et 77°. L'alcool P. F. 62°, qui existe dans le mélange en bien plus faible proportion, n'est autre que celui correspondant à l'éther acétique P. F. 56°.

De même l'éther acétique liquide, provenant du traitement de la fraction a, fournit par saponification un mélange de deux alcools fondant l'un à 16° et l'autre à 43°.

Le poids moléculaire de ces alcools a été déterminé au moyen de l'indice de saponification des éthers acétiques :

Composés	Poids de substance	Poids de CO^2	Poids de H^2O	0/0 C	0/0 H	Indice de saponification	Poids moléculaire de l'alcool	Formule
Alcool. P. F. 77°....	0,224	0,670	0,23[illegible]	81,5	14,2	132,7	380,8	$C^{26}H^{54}O$
62.....	0,162	0,427	0,172	72,3	11,8	390,8	101,5	$C^6H^{12}O$
58,5...	0,2485	0,745	0,314	81,7	14,06	128,1	[illegible]	$C^{27}H^{56}O$
— 49,5...	0,129	0,365	0,145	77,[illegible]	12,5	285	154,8	$C^{10}H^{20}O$
43.....	0,180	0,507	0,205	76,8	12,7	284	155,[illegible]	$C^{10}H^{20}O$

Tous ces alcools possèdent un indice d'iode nul.

Ces déterminations nous ont permis d'identifier les trois alcools les moins fusibles. Ce sont :

1° L'alcool $C^{26}H^{54}O$ P. F. 77° (éther acétique P. F. 61°,5) qui n'est autre que l'alcool pseudocérylique, préparé par M. Damoy (*loc. cit.*) à partir de l'acide cérotique de la cire de chine. Cet auteur lui attribue un point de fusion de 77°,5-78°

2° L'alcool $C^6H^{12}O$ P. F. 62° (éther acétique P. F. 56°) identique à l'alcool retiré par Kessel de la cire de Carnauba (1). Cet alcool, isolé de cette cire par distillation, fond à 62°, donne un dérivé acétique fondant à 57°, et possède, d'après Kessel, un poids moléculaire correspondant à une des deux formules suivantes $C^6H^{12}O$ ou $(C^6H^{12}O)^n$.

3° L'alcool $C^{27}H^{56}O$ P. F. 58°,5 (éther acétique P. F. 42°) qui est un isomère de l'alcool cérylique. Par oxydation chromique, suivant la méthode de M. Gascard (*loc. cit.*), il donne un acide P. F. 52°,5-53°.

Les deux autres alcools saturés constitutifs de la cire de rose, n'ont pu être identifiés. Ce sont :

1° Un alcool de formule $C^{10}H^{20}O$, fondant à 49°,5 (P. F. de l'éther acétique 2[illegible]°

2° Un alcool de même formule, à odeur de menthe, fondant à 43° et dont le dérivé acétique est liquide.

Nous avons également retiré un alcool non saturé P. F. 16° (éther acétique liquide), qui n'existe dans la cire qu'en très faible proportion. Le manque de matière nous a empêché de pousser plus avant notre étude.

ACIDES-ALCOOLS. — Ces acides forment une masse solide brune

(1) KESSEL, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 2114.

fondant à 50-58°. Indice de neutralisation 91,2; indice d'iode 9,95; indice d'acétyle 226. P. F. des acides alcools acétylés 41-48°. Les sels de potasse de ces acides sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'eau fortement alcoolisée même à chaud.

Le peu de matière dont nous disposions ne nous a pas permis d'entreprendre leur étude.

CONCLUSION.

Composition de la cire de rose rapportée à 100 grammes.

Eau			0,68
Non gras			0,1
Acides 18,7 0/0	Acides solubles		1,6
	Acides insolubles 17,1 0/0	saturés	10,6
		non saturés	6,4
Insaponifiable 80,2 0/0	Carbures		56,5
	Alcools		20,2
	Acides-alcools		3,2
			99,28

Alcools	0/0
Alcool pseudocérylique	3
— $C^6H^{12}O$	8
— isocérylique	6
— $C^{10}H^{20}O$ P.F. 49°,5	1,5
— $C^{10}H^{20}O$ P..F 43°	1
— P. F. 16°	0,5
	20

Carbures saturés	0/0
Triacontane	6
Heptacosane	15
Hexacosane	8
Tricosane	6
Docosane	6
Henicosane	2
Eicosane	8
Hexadécane	0,5
	51,5

Carbures non saturés. — La cire retient de petites quantités de carbures non saturés que nous avons pu isoler par transformation en deux dérivés bromés fondant à 27° (3 0/0) et à 38°,5 39° (2 0/0) (1).

N° 158. — Sur la préparation et les constantes du phénylpropine vrai; par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

(15.9.1926.)

Le phénylpropine vrai a été obtenu pour la première fois par M. Lespieau (2), en attaquant trois molécules de bromure de phénylmagnésium par une molécule de tribromopropène. Le rendement de l'opération par rapport à ce dernier est de 40 0/0 du rendement théorique. La préparation du phénylpropine a été rendue beaucoup moins dispendieuse par M. Bourguel (3), en traitant par l'amidure

(1) Travail effectué dans les laboratoires de l'Institut de Chimie et de Technologie industrielles de Clermont Ferrand et présenté pour l'obtention du diplôme de chimiste de cette Université.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1921 (4), t. 29, p. 583.

(3) *Ann. Chim.*, 1925 (10), t. 3, p. 229.

de sodium le bromure C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2 provenant de l'action du propylène dibromé-2.3 sur le bromure de phénylmagnésium. Le rendement atteint 75 0/0, ce qui a permis à M. Bourguel de déterminer les constantes du carbure.

La recherche d'un nouveau mode de préparation d'aldéhydes arylaliphatiques a conduit l'un de nous (3) à élaborer une méthode générale de synthèse de dérivés ω-chlorallylés cycliques R-CH^2-CH=CHCl, qui se sont révélés, par ailleurs, comme des réactifs de choix pour la préparation de carbures acétyléniques cycliques vrais par le procédé à l'amidure de sodium. Rappelons que nous avons obtenu sans difficulté par eux, et avec d'excellents rendements, le phénylpropine vrai, certains de ses homologues et l'α-naphtylpropine vrai (1). Ayant trouvé des différences notables avec M. Bourguel, au sujet des constantes du phénylpropine vrai, nous allons indiquer, avec quelques détails, nos résultats relatifs à ce carbure.

Préparation du phénylpropine vrai.

On met en suspension, par agitation mécanique, dans 500 cc. de pétrole sec (Eb. = 180-220°), 2^{mol},5 d'amidure de sodium pur, finement pulvérisé à l'abri de l'air. On porte et l'on maintient à 105-110°. On ajoute lentement, goutte à goutte, 1 mol. de ω-chlorallylbenzène : C^6H^5-CH^2-CH=CHCl (2).

Du gaz ammoniac se dégage régulièrement, et le phénylpropine vrai qui prend naissance forme avec l'amidure de sodium en excès une combinaison solide jaune. La réaction est terminée au bout de 2 h. 30 environ. On chasse alors une partie du pétrole par distillation dans le vide jusqu'à ce que le thermomètre marque 90° sous 15 mm., puis, après refroidissement, on détruit par l'eau glacée et acidulée la combinaison solide résiduelle. On isole enfin le carbure cherché par distillation fractionnée dans le vide, sans chauffer au-dessus de 100°. Une rectification fournit du phénylpropine passant à 68-69° sous 17 mm.

Constantes du phénylpropine vrai.

Bien que la température de sa vapeur reste constante pendant toute la durée de la distillation, le phénylpropine recueilli dans la précédente opération n'est pas pur.

L'essai au sodium y décèle en effet la présence de chlore, et l'analyse donne 89.6 0/0 de carbone au lieu des 93.05 voulus par la théorie.

Nous avons purifié le carbure en le régénérant par l'acide chlorhydrique du précipité jaune qu'il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce précipité étant grumeleux, nous l'avons minutieusement débarrassé de toute trace d'impureté par broyages au mortier avec de l'alcool, puis avec de l'éther, suivis chaque fois d'essorages et de lavages sur plaque filtrante de Büchner.

(3) L. Bert, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1504.

(1) L. Bert, P. Ch. Dorier et R. Lamy, *C. R.* 1925, t. **181**, p. 555; L. Bert et P. Ch. Dorier, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 1600.

(2) L. Bert, Thèse de Lyon, 1925.

Le rendement en carbure pur est de 75 0/0.

Le carbure régénéré possède le même point d'ébullition que précédemment. Il fournit à l'analyse :

C 0/0, 93.3 et 92.8; H 0/0, 7 et 7.02; théorie, 93.05 et 6.95.

La combustion doit être faite lentement et au rouge sombre.

Les constantes sont :

$$d_4^0 = 0{,}917, \quad d_4^{8,5} = 0{,}910, \quad d_4^{20} = 0{,}899; \quad n_D^{8,5} = 1{,}514, \quad n_D^{20}\ 1{,}509$$

d'où : R. M. = 38,38 et 38,55, théorie, 38,16 (1)

M. Bourguel indique : $d_{20} = 0{,}888$, $n_D^{20} = 1{,}502$.

Nous craignons que le phénylpropine qui lui a servi pour ces déterminations de constantes ne soit quelque peu bromé, comme est chloré le nôtre avant sa purification par voie chimique. Ce qui nous fait croire à la présence du brome, c'est que, les conditions de préparation étant, à l'agitation mécanique près, identiques, nos matières premières : ω-chlorallylbenzène et C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2 possèdent des points d'ébullition très voisins : 103° sous 18 mm. pour l'une et 97° sous 18 mm. pour l'autre.

Quoi qu'il en soit, M. Bourguel n'ayant pas cru devoir faire l'analyse du phénylpropine préparé par sa méthode — sans doute à cause de l'identité du point d'ébullition de son produit avec celui obtenu antérieurement par M. Lespieau par une méthode différente — s'est privé de ce fait de la garantie de pureté que confère seul le contrôle analytique.

En résumé, la préparation du phénylpropine vrai qui consiste à enlever au moyen de l'amidure de sodium une molécule d'acide chlorhydrique à l'ω-chlorallylbenzène, obtenu en condensant le dichloro-1.3-propène avec le bromure de phénylmagnésium nous semble être, tant par le rendement que par le prix des matières premières, de beaucoup la plus économique de celles indiquées jusqu'ici; et nous proposons comme constantes du phénylpropine vrai celles données par nous dans ce mémoire.

N° 159. — Sur quelques dérivés du thymol; par M. Raymond DELABY.

(5.10.1926.)

Ces recherches ont eu pour but initial la détermination de la méthode de préparation la plus avantageuse du formal du thymol; occasionnellement, l'investigation a porté sur les deux homologues supérieurs : le dithymoxy-1.2-éthane et le dithymoxy-1.3-propane, ce dernier encore inconnu jusqu'ici.

Dithymoxyméthane. — Ce composé a été préparé en 1887 par Arnhold (2), par action du chlorure de méthylène sur le thymol sodé, en tube scellé, à 100° :

$$2C^{10}H^{13}ONa + CH^2Cl^2 = 2ClNa + (C^{10}H^{13}O)^2CH^2$$

(1) Réfraction moléculaire calculée avec les incréments d'Eisenlohr.
(2) M. Arnhold, *Lieb. Ann.*, 1887, t. **240**, p. 203.

Le produit n'a pas été purifié par cristallisation : il est décrit comme une substance solide, d'odeur désagréable et fusible à 36°, distillant sans décomposition à une température supérieure à 360° : l'analyse est bonne.

Or, l'espèce pure que j'ai isolée fond à 52° à la surface d'un bain de mercure et se présente en aiguilles parfaitement cristallisées, complètement inodores ; il est possible que par distillation à la pression ordinaire, à une température aussi élevée, le composé préparé par Arnhold se soit légèrement décomposé, car il suffit d'une faible quantité de thymol pour abaisser le point de fusion du produit pur d'une quinzaine de degrés.

Le formal du thymol a également été obtenu, en 1912, par Darrigade (1). Cet auteur a préparé un certain nombre de formals de monophénols, de quelques esters salicyliques, du lactate d'éthyle, en substituant le sulfate de méthylène SO^4CH^2 aux halogénures de méthylène. Avec le thymol sodé, le rendement en dithymoxyméthane est bien faible : 13,4 0/0 par rapport au thymol mis en œuvre, 26,9 0/0 si l'on tient compte de ce phénol récupéré.

Pour éviter l'opération en vase clos, j'ai utilisé tout d'abord le bromure de méthylène au lieu du chlorure, dont s'était servi Arnhold. Les résultats sont assez satisfaisants : 43 0/0 de la quantité théorique sans compter le thymol récupérable n'ayant pas réagi.

Le bromure de méthylène étant un produit coûteux, j'ai alors cherché à améliorer le procédé au sulfate indiqué par Darrigade et qui consiste à projeter SO^4CH^2 (1 mol.) par petites portions dans le thymol sodé (2 mol.) en solution dans l'alcool éthylique. En doublant la quantité de sulfate de méthylène, le rendement n'est pas meilleur ; mais on observe que la réaction se déclanche brutalement, dès qu'un peu plus d'une molécule de sulfate a été introduite. Il a donc paru préférable de ne mettre en œuvre qu'une molécule de SO^4CH^2, et de ne l'ajouter que par petites fractions dans la solution alcoolique de thymate portée au préalable à 60° environ ; on atteint ainsi les rendements suivants : brut. 21 0/0, net, 35 0/0.

La réaction du milieu reste alcaline lorsqu'on fait réagir une seule molécule de sulfate de méthylène : j'ai fait une expérience en ajoutant ce composé jusqu'à acidité, soit 1^{mol},54 : le rendement est exactement le même.

La rectification des produits de ces réactions effectuées en milieu alcoolique met en évidence la formation de composés distillant à une température inférieure au point d'ébullition du formal cherché. L'essai de caractérisation du groupe éthoxyle dans ces fractions est positif : elles renferment vraisemblablement le formal mixte $C^2H^5O-CH^2-OC^{10}H^{13}$ résultant de la double décomposition entre d'une part le bromure ou le sulfate de méthylène, d'autre part, le thymol sodé et l'éthylate non transformé. Pour éviter cette réaction secondaire, j'ai cherché à opérer en l'absence d'alcool. On ne pouvait songer à l'action du thymate sec sur SO^4CH^2 : le thymol sodé n'est fluide qu'au-dessus de 250° et le sulfate de méthylène se décompose dès 155°. Mais l'un et l'autre sont solubles dans l'acétone : en effectuant

(1) D. DARRIGADE, Thèse de Doctorat en pharmacie, Paris 1912, p. 24.

la réaction dans ce solvant, les résultats sont encore un peu meilleurs : 24 0/0 brut, 41 0/0 net (tenu compte du thymol récupéré).

Ces chiffres sont nettement inférieurs à ceux fournis par les expériences faites au moyen du bromure de méthylène. J'avais alors pensé obtenir ce composé par la double décomposition suivante :

$$2BrNa + SO^4CH^2 = SO^4Na^2 + CH^2Br^2$$

effectuée dans l'acétone dans laquelle le bromure de sodium est un peu soluble. A chaud et même à froid, le produit de la réaction brunit rapidement : le sulfate de méthylène se décompose et il se fait des produits de déshydratation de l'acétone dont l'oxyde de mésityle caractérisé par sa semicarbazone.

Ajoutons enfin que plusieurs tentatives pour obtenir le dithymoxyméthane suivant :

$$\frac{1}{3}(CH^2S)^3 + 2C^{10}H^{13}ONa = SNa^2 + CH^2(C^{10}H^{13}O)^2$$

soit en milieu alcoolique, soit en l'absence de tout solvant vers 270° n'ont pas abouti.

Dithymoxy-1.2 éthane. — La préparation a été indiquée par Paterno (1), d'après la réaction :

$$CH^2Br\text{-}CH^2Br + 2C^{10}H^{13}ONa = 2BrNa + C^{10}H^{13}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OC^{10}H^{13}$$

Le bromure d'éthylène réagissant sur le thymol en solution dans de la potasse alcoolique ne fournit que 15 0/0 de dithymoxyéthane (F. 94°,5).

En préparant le thymol sodé par action de ce phénol sur l'éthylate, le rendement n'est guère amélioré (19 0/0 brut et 38 0/0 par rapport au thymol effectivement entré en réaction).

Dithymoxy-1.3-propane. — Cet homologue est liquide : je l'ai obtenu avec 67 0/0 de la quantité théorique par double décomposition entre le bromure de triméthylène et le thymol sodé en solution alcoolique. Il distille à 249°,5 sous 21 mm.

Ces trois éthers oxydes sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétone, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique.

Partie expérimentale.

Dithymoxy-méthane ou formal du thymol.

$C^{21}H^{28}O^2$ ou $C^{10}H^{13}O\text{-}CH^2\text{-}OC^{10}H^{13}$

1° Par action du bromure de méthylène sur le thymol sodé.

On dissout 27gr,60 de sodium (3/5 de mol.) dans 600 cc. d'alcool absolu et l'on ajoute 180 gr. de thymol (6/5 de mol.). Le mélange placé dans un ballon est chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution. 110 gr. de bromure de méthylène (3/5 de mol. font théoriquement 104 gr.) sont alors introduits et l'on chauffe à reflux au bain-marie

(1) E. Paterno, *Gazz. chim. ital.* 1875, t. 5, p. 16 ; *Bull.* (2), 1876, t. 25, p. 32.

à l'ébullition pendant 1 h. 1/2. Le bromure de sodium précipite. Le contenu du ballon est alors versé dans un cristallisoir où, après refroidissement, tout se prend en masse ; on essore. Le produit de l'essorage est broyé avec de l'eau pour dissoudre le bromure de sodium ; on essore de nouveau.

Les cristaux de formal sont presque purs ; après lavage avec un peu d'alcool méthylique et sechage dans le vide sulfurique, ils sont fusibles à 50°,5 au bain de mercure ; on en recueille ainsi 53 gr.

La solution alcoolique provenant du premier essorage est distillée. L'alcool étant presque entièrement éliminé, le résidu est broyé avec la solution aqueuse de bromure de sodium recueillie précédemment. On essore, lave avec un peu d'alcool méthylique pour débarrasser le produit du thymol qu'il retient et qui le colore. Deux cristallisations dans l'alcool méthylique sont nécessaires pour obtenir le formal pur (28 gr.) fusible à 52° sur le bain de mercure.

Le rendement brut, sans tenir compte du thymol récupéré, est donc de 81 gr., soit 43 0/0 de la quantité théorique.

On peut également séparer le bromure alcalin par filtration à chaud, distiller l'alcool et traiter par la solution de bromure le résidu de la distillation, essorer, laver à l'eau et faire cristalliser dans l'alcool méthylique. Le rendement est sensiblement le même.

2° Par action du sulfate de méthylène sur le thymol sodé.

Préparation du sulfate de méthylène. — Par le procédé indiqué autrefois par M. Delépine (1) (anhydride sulfurique sur trioxyméthylène) on atteint facilement 55 0/0 environ de rendement théorique.

Je me suis servi d'oléum à 60 0/0 que l'on trouve maintenant couramment dans le commerce ; il est bon d'opérer sous une hotte à fort tirage par suite de l'émission abondante de vapeurs acides. Il est commode d'effectuer la réaction dans un ballon à trois tubulures : la tubulure centrale laisse passer un agitateur à rotation rapide, l'une des tubulures latérales est munie d'un thermomètre plongeant dans la masse et par l'autre on introduit le trioxyméthylène.

Un dispositif convenable permet de refroidir à l'eau courante dès que la température dépasse 55-60°. La réaction terminée, le produit est versé dans une capsule ou une terrine et laissé au repos 12 heures à l'abri de l'air humide. La suite des opérations est faite comme l'a indiqué M. Delépine.

Avec 500 gr. de « trioxyméthylène » commercial, 2^{kgr},200 d'oléum à 60 0/0, on obtient 960 gr. de sulfate de méthylène.

Réaction en milieu alcoolique. — Un ballon à trois tubulures porte un agitateur rotatif dans la tubulure centrale et un thermomètre dans une tubulure latérale. On y introduit 200 cc. d'alcool absolu et peu à peu 15^{gr},3 de sodium (1/3 de mol.), puis 100 gr. de thymol (2/3 de mol.). Après un contact d'environ deux heures, la solution alcoolique de thymol sodé est portée à 60° et le sulfate de méthylène (36^{gr},6 soit 1/3 de mol.) est ajouté peu à peu. La réaction

(1) M. Delépine, *Bull.* (3), 1899, t. **21**, p. 1055.

se poursuit régulièrement, le mélange brunit à peine et la température s'élève jusqu'à 75°. On maintient à cette température pendant deux heures environ quand l'addition de la quantité théorique de sulfate est terminée. Le produit de la réaction est versé dans l'eau qui dissout le sulfate de sodium formé et l'on épuise au benzène plusieurs fois. La solution benzénique est lavée à la soude pour dissoudre le thymol n'ayant pas réagi, puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et élimination du solvant par distillation, on rectifie : 22 gr. de formal du thymol passent vers 210° sous 18 mm. et cristallisent par refroidissement.

Entre 125 et 140° sous la même pression, il distille une certaine quantité d'un liquide mobile, légèrement coloré en jaune ; cette fraction renferme vraisemblablement l'éther mixte : l'éthoxy-thymoxy-méthane. Soumise à un essai qualitatif de déséthoxylation (Zeisel), elle donne lieu après quelques instants à la formation du précipité blanc $IAg.2NO^3Ag$ décomposé par l'eau en IAg jaune.

Les liqueurs alcalines d'épuisement de la solution benzénique réunis à la solution de sulfate de sodium sont acidifiées franchement par l'acide chlorhydrique.

L'huile séparée est rectifiée : on récupère ainsi 40 gr. de thymol entre 119 et 123° sous 15 mm.

Les rendements sont donc : brut, 21 0/0 ; net, 35 0/0.

Réaction en milieu acétonique. — On prépare d'abord du thymol sodé sec en atmosphère d'hydrogène. 60 gr. de thymol fondu (2/5 de mol.), placés dans un ballon à plusieurs tubulures et comportant un dispositif d'agitation, reçoivent peu à peu 9gr,2 de sodium (1/5 de mol.). Le métal disparaît progressivement : il faut chauffer jusqu'à 270°, vers la fin, pour que le sodium soit entièrement dissous. Après refroidissement dans l'hydrogène, on ajoute 100 cc. d'acétone pour dissoudre le phénol sodé ainsi préparé.

D'autre part, on fait une dissolution de 22 gr. de sulfate de méthylène (1/5 de mol.) dans 300 cc. d'acétone ; dès sa préparation, celle-ci est introduite peu à peu dans la solution acétonique de thymol sodé maintenue à l'ébullition à reflux. On continue de chauffer à reflux pendant une demi-heure. L'acétone est distillée, la majeure partie à la pression atmosphérique, le reste énergiquement retenu, sous pression réduite.

Le résidu est traité comme précédemment par l'eau, épuisement au benzène etc... On obtient finalement 15 gr. de formal du thymol (rendement brut : 21 0/0) et récupère 25 gr. de thymol (rendement net : 41 0/0).

Analyse. — Subst., 0gr,2512 ; CO^2, 0gr,7408; H^2O, 0gr,2044. — Trouvé : C 0/0, 80,42; H 0/0, 9,04. — Calculé pour $C^{21}H^{28}O^2$: C 0/0, 80,76; H 0/0, 8,97.

Dithymoxy-1.2-éthane,

$C^{22}H^{30}O^2$ ou $C^{10}H^{13}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OC^{10}H^{13}$

Par action du bromure d'éthylène sur le thymol sodé. — Mis en œuvre : thymol, 300 gr. (2 mol.); sodium, 46 gr. (1 mol.) ; alcool absolu, 900 cc. ; bromure d'éthylène, 200 gr. (1 mol. = 188).

Comme précédemment, on prépare le thymate alcalin par action

du thymol sur l'alcoolate. Le bromure d'éthylène est ensuite ajouté et l'on maintient à reflux, au bain-marie, pendant 5 à 6 heures. Après refroidissement, le produit de la réaction est essoré et le solide séparé broyé avec de l'eau pour dissoudre le bromure de sodium. On essore de nouveau et les cristaux recueillis sont recristallisés dans l'alcool méthylique ou mieux dans ce solvant auquel on ajoute un peu d'éther. Poids recueilli : 51gr,50, F. 94°,5 (bain de mercure).

Le liquide alcoolique séparé lors du premier essorage est distillé pour éliminer l'alcool et le résidu est traité par l'eau. Une couche huileuse surnage et cristallise après un jour de repos. On essore et lave à l'alcool méthylique dans lequel le thymol se dissout. Ce qui reste est cristallisé dans l'alcool méthylique et l'ether. On isole ainsi encore 10gr,50 de dithymoxyéthane, soit en tout 62 gr., ce qui ne correspond qu'à 19 0/0 de la quantité théorique.

Enfin, la solution méthylalcoolique distillée d'abord à la pression ordinaire pour éliminer l'alcool, rectifiée ensuite dans le vide, permet de retrouver 1 mol. de thymol (150 gr.) inaltérée. Le rendement net est ainsi de 38 0/0 par rapport au thymol entré en reaction.

Analyse. — Subst., 0gr,2010; CO^2, 0gr,5972; H^2O, 0gr,1698. — Trouvé : C 0/0, 81,03; H 0/0, 9,3. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2$: C 0/0, 80,98, H 0/0, 9,2.

Dithymoxy-1.3-propane,

$C^{23}H^{32}O^2$ ou $C^{10}H^{13}O$-CH^2-CH^2-CH^2-$OC^{10}H^{13}$

Par action du bromure de triméthylène sur le thymol sodé. — On procède comme pour les deux homologues inférieurs en employant : 150 gr. de thymol (1 mol.), 23 gr. de sodium (1 2 mol.), 450 cc. alcool absolu et 110 gr. de bromure de triméthylène, Eb. = 163-165°, (1/2 mol pèse 101). La réaction se déclanche assez rapidement : la précipitation du bromure de sodium se fait très vite. Après refroidissement, on essore le bromure alcalin précipité. L'alcool du filtrat est distillé et le résidu traité par l'eau. Une huile se sépare et ne cristallise pas . on épuise alors à l'éther, sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium anhydre, élimine le solvant et rectifie. Après deux tours de fractionnements sous 21 mm., les principales parties sont :

I. 126-131° : 32 gr. (thymol récupéré).

II. 132-170° : 19 gr.

III. 170-249° : 22 gr.

IV. 249-252° : 90 gr. (dithymoxy-propane. Eb. de l'espèce pure : 249°,5).

Les fractions intermédiaires II et III sont privées de thymol par lavage à la soude et rectifiées à nouveau. De dix en dix degrés, le fractionnement sous 12 mm. s'étale depuis 125 jusqu'à 235°. Les parties les plus abondantes sont :

125–135° : 8 gr.

150–160° : 10gr,50.

La première contient vraisemblablement l'éther mixte, l'éthoxythymoxy-propane ; le point d'ébuilition correspond à la moyenne du diéthoxy- et du dithymoxypropane et l'essai qualitatif de désé-

thoxylation par IH en milieu anhydride acétique (dispositif il. Meyer-Bauberger) est nettement positif. Il est possible que la seconde fraction renferme l'oxythymoxy-propane $HO.CH^2.CH^2.CH^2.OC^{10}H^{13}$: la recherche du groupe éthoxyle est négative.

Le rendement brut en dithymoxypropane est donc de 53 0/0 ; il est de 67 0/0 par rapport au thymol réellement entré en réaction.

Analyse. — Subst., 0gr,2211 ; CO^2, 0gr,6470; H^2O, 0gr1874. — Trouvé : C 0/0, 79.80; H 0/0, 9,41. — Calculé pour $C^{23}H^{32}O^2$: C 0/0, 81,17; H 0/0, 9,41.

Constantes. — $Eb_{21} = 249°,5$; $D_4^{17} = 0,9944$; $N_D^{18} = 1,5326$ R. M. trouvé : 106,05. — Calculé : 104,76 (Brühl), 104,4 (Roth et Eisenlohr).

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 160. — Sur la cyclohexylglycérine; par MM. Raymond DELABY et Maurice-Marie JANOT.

(8.10.1926.)

En 1921, MM. Moureu et Gallagher (1) se proposèrent de préparer la phénylglycérine par la série de réactions qui avait donné à l'un de nous des résultats très satisfaisants dans l'obtention des α-monoalcoylglycérines (2).

Mais, conformément à une expérience antérieure de Klages et Klenk (3), ils constatèrent que l'action du brome sur le vinylphénylcarbinol conduisait non pas à la dibromhydrine de la phénylglycérine, mais à la tribromhydrine de ce triol. Les transformations à partir de l'acroléine peuvent être schématisées comme suit :

$$CH^2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{C^6H^5MgBr} CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow{Br} CH^2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow{CH^3CO^2Ag} CH^2(O.CO.CH^3){-}CH(O.CO.CH^3){-}CH(O.CO.CH^3){-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow{H^2O} CH^2OH{-}CHOH{-}CHOH{-}C^6H^5$$

Il nous a paru intéressant de rechercher si les transformations étaient comparables aux précédentes lorsqu'on substitue le radical cyclohexyle au groupe phényle, ou si, au contraire, l'analogie était complète avec les réactions conduisant aux alcoylglycérines.

Cette dernière prévision s'est trouvée réalisée : le brome se fixe normalement sur le vinylcyclohexylcarbinol et nous avons vérifié que le « bromure » fusible à 74° signalé dans une courte note de MM. Valeur et Luce (4) est bien la dibromhydrine de la cyclohexylglycérine.

Par ailleurs les transformations s'effectuent régulièrement, et l'on peut compter sur au moins 30 0/0 du rendement théorique en triol

(1) Ch. Moureu et P. Gallagher *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 1009.
(2) R. Delaby *Bull.* (4), 1920, t. **27**, p. 609; 1923 t. **33** p. 602 et 711.
(3) A. Klages et K. Klenk, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2552.
(4) A. Valeur et E. Luce, *Bull.* (4), 1920, t. **27**, p. 611.

à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre. Voici un aperçu de ces opérations.

Le vinylcyclohexylcarbinol a été obtenu par condensation à basse température de l'acroléine stabilisée avec le bromure de cyclohexyle magnésium.

La bromuration est effectuée en milieu acétique et l'on transforme la dibromhydrine en acétine au moyen de l'acétate de potassium sec.

Il suffit d'alcoolyser le mélange d'acétines par l'alcool méthylique en milieu chlorhydrique pour isoler d'emblée, par distillation dans le vide, la *cyclohexylglycérine* se solidifiant aussitôt. On la fait recristalliser dans l'acétate d'éthyle. Ces transformations sont résumées dans le schéma suivant :

$$CH^2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{C^6H^{11}MgBr} CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C^6H^{11}$$

$$\xrightarrow{Br^2} CH^2Br{-}CHBr{-}CHOH{-}C^6H^{11}$$

$$\xrightarrow{CH^3CO^2K} CH^2(O.CO.CH^3){-}CH(O.CO.CH^3){-}CHOH{-}C^6H^{11}$$

$$\xrightarrow{CH^3OH} CH^2OH{-}CHOH{-}CHOH{-}C^6H^{11}$$

Partie expérimentale.

I. *Vinylcyclohexylcarbinol.* $C^9H^{16}O$ ou $CH^2{=}CH{-}CHOH{-}C^6H^{11}$. — Le bromure de cyclohexyle nécessaire à la préparation du magnésien a été obtenu en suivant les indications de M. Darzens citées par MM. Wahl et Meyer (1).

En traitant 340 gr. de cyclohexanol par 455 cc. d'acide bromhydrique (D = 1,77), il distille finalement entre 70 et 71° sous 31 mm., 470 gr. de bromure de cyclohexyle pur. (Rendement : 84,5 0/0) : $D_0^0 = 1,3646$, $D_0^{12} = 1,3373$, $D_0^{17,5} = 1,3323$.

Le bromure de cyclohexyle magnésium est préparé en solution éthérée suivant la technique habituelle : il est bon d'amorcer la réaction par une trace d'iode et de l'achever au bain-marie.

36 gr. de magnésium en rubans sont traités par 270 gr. de bromure de cyclohexyle.

Dosage du magnésien suivant la méthode de MM. Job et Reich (2).
Volume de solution éthérée : 785 cc. — Prise d'essai : 1 cc.
Iode consommé (solution 0,104 N dans le benzène anhydre) : 23cc,5.
Trouvé : Mg combiné : 23,1. — Rendement 66 0/0.

La condensation de l'acroléine stabilisé et du complexe magnésien se fait en suivant strictement les indications antérieurement données pour la préparation des vinylalcoylcarbinols (3) et des propénylalcoylcarbinols (4). De plus, il est préférable en ce cas, d'éviter le lavage final de la solution éthérée par le carbonate de

(1) Wahl et Meyer, *Bull.* (4), 1908, t. 3, p. 958.
(2) A. Job et R. Reich, *Bull.* (4), 1923, t. 33, p. 1416.
(3) R. Delaby, *Loc. cit.*
(4) R. Delaby et G. Morel, *Bull.* (4), 1926, t. 39, p. 220.

sodium en solution diluée : il suffit d'opérer rapidement avec la plus petite quantité possible d'eau distillée. On poursuit alors l'opération normalement, et après trois rectifications sous pression réduite, on obtient l'alcool avec un rendement de 40 à 45 0/0.

Un complexe titrant 24 gr. de Mg réellement combiné et condensé avec 56 gr. d'acroléine, a fourni 59 gr. de vinylcyclohexylcarbinol, soit 42 0/0 de la quantité théorique.

Il se forme en effet, en grande quantité, des produits de polymérisation se prenant en masse par refroidissement, tout comme dans la preparation des vinylalcoylcarbinols qui utilise l'acroléine comme matière première. Il en est tout autrement lorsqu'on prépare les propénylalcoylcarbinols par le même procédé, mais à partir de l'aldehyde crotonique : ces fractions sont peu abondantes.

Analyse. — Subst., 0gr,2177 ; CO^2, 0gr,6076 : H^2O, 0gr,2160. — Trouvé : C 0/0, 76,.1 ; H 0/0, 11,11. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,14 ; H 0/0, 11,42.

Constantes : $Eb_{18} = 93\text{-}94°$; $Eb_{30} = 107\text{-}108°$; $D_0^0 = 0.9352$; $D_0^{15} = 0.9225$; $D_0^{17,5} = 0,9202$; $N_D^{17,4} = 1,4811$. — R. M. trouvé : 43,21 — Calculé : 42,55 (Brühl), 42,62 (Roth et Eisenlohr).

Allophanate du vinylcyclohexylcarbinol, $C^{11}H^{18}O^3N^2$, F. 169-170°.

II. *Bromuration et acétylation.* — La bromuration est effectuée en milieu acétique : par exemple. 60 gr. de vinylcyclohexylcarbinol sont dissous dans 180 gr. d'acide acétique cristallisable ; on refroidit dans un mélange de glace et de sel et remue constamment la masse au moyen d'un agitateur mécanique pendant l'addition progressive de 69 gr. de brome. On laisse en contact 40 heures.

Sans isoler la dibromhydrine formée, 84 gr. d'acétate de potassium récemment fondu et pulvérisé finement sont ajoutés à la solution acétique. Le mélange est chauffé 18 heures environ à reflux, l'agitation mécanique étant maintenue pendant toute la durée de l'opération. On procède à l'isolement du mélange d'acétines comme il a été décrit dans la préparation des alcoylglycérines et méthylalcoylglycérines : sous 17 mm., il passe au-dessus de 80°, 90 gr. d'acétines brutes.

La rectification ultérieure de ce mélange fournit une fraction principale (43 gr.) distillant entre 145 et 165° sous 22 mm. et qui possède 1 indice de saponification suivant :

Subst., 2gr,506 KOH alc. N, 16cc,05 Ac. acétique 0/0, 38.4

Or, la théorie donne :

Pour la diacétine	46.5 0/0
Pour la triacétine...............	59.8

Pour achever l'acétylation, il est bon de traiter la fraction ainsi isolée par l'anhydride acetique en présence d'acétate de potassium ; de la sorte, après les operations habituelles d'isolement, le produit séparé contient 48,8 0/0 d'acide acétique, nombre intermédiaire entre les quantités théoriques citées précédemment.

III. *Alcoolyse.* — 46 gr. de ce produit sont dissous dans 70 gr. d'alcool methylique et 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré, et l'on chauffe quelques heures au bain-marie à reflux. Après élimination

de l'acétate de méthyle et de l'alcool en excès à la pression normale, il reste un résidu de 29 gr. qui, rectifié dans le vide, passe en majeure partie à 188-190° sous 20 mm. La *cyclohexylglycérine* se solidifie aussitôt après refroidissement ; on la purifie par cristallisations dans l'acétate d'éthyle. Ce triol se présente en petits prismes incolores, fusibles à 73°5 (bain de mercure) moins hygroscopiques que les alcoylglycérines, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans le benzène et le chloroforme, solubles dans l'alcool méthylique et l'acétate d'éthyle.

Analyse. — Subst., 0gr,2432; CO^2, 0gr,5468; H^2O, 0gr,2253. — Trouvé : C 0/0, 61,32; H 0/0, 10,29. — Calculé pour $C^9H^{18}O^3$: C 0/0, 62,06; H 0/0, 10,34.

IV. *Dibromhydrine-1.2-de la cyclohexylglycérine*, CH^2Br-CHBr-CHOH C^6H^{11}. — On ajoute 1gr,60 de brome à 1gr,40 de vinylcyclohexylcarbinol en solution dans 5 cc. d'acide acétique cristallisable.

La dibromhydrine distille à 140-142° sous 30 mm. et cristallise par refroidissement : F. 73°,5 (bain de mercure).

La bromuration a été également effectuée dans le sulfure de carbone : après éliminatiou du solvant au bain-marie, le résidu cristallise. On obtient de volumineux cristaux par redissolution dans le benzène. Même point de fusion.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,2895; BrAg, 0gr,3612 ; Br 0/0. — Trouvé : 53,3. — Calculé pour $C^9H^{16}OBr^2$: 53,09.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 161. — Contribution à l'étude des alcoylcyclopentanones et alcoylcyclohexanones. Action de l'aldéhyde benzoïque et de quelques aldéhydes aromatiques sur quelques cyclanones : différenciation des αα et αα'-diméthylcyclanones; par MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

(5.10.1926.)

L'un de nous a montré le caractère de généralité de la méthode d'alcoylation des cétones par action de l'amidure de sodium sur ces dernières et réaction des halogénures d'alcoyle sur les dérivés sodés ainsi engendrés (1), conformément aux équations :

$$-CH^2-CO-CH^2- + NH^2Na = -CH^2-CO-CHNa- + NH^3$$

$$-CH^2-CO-CHNa- + RX = NaX + -CH^2-CO-CHR-$$

Cette méthode a été en particulier appliquée à des cyclanones. Des expériences préliminaires réalisées avec la β-méthylcyclohexanone active (2) ont conduit l'un de nous à entreprendre des essais systématiques qui ont porté sur la cyclohexanone et les trois monométhylcyclohexanones d'une part (3), sur des cyclopentanones d'autre

(1) A. HALLER. Conférence, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1922, t. 31, p. 1073.

(2) A. HALLER, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 1139.

(3) Méthylation, éthylation, allylation : A. HALLER, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1199; *C. R.*, 1913, t. 157, p. 179. Etude complète de l'allylation : R. CORNUBERT, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1900, et 1914, t. 159, p. 75; *Ann. Chimie*, 1921 (9), t. 16, p. 141.

part (4). Nous avons pu ainsi préparer des α-tétralcoylcyclanones du type $-CR^2-CO-CR^2-$ après avoir fixé successivement un, deux, puis trois groupes alcoyle.

Nous nous sommes alors demandé comment s'effectuait la fixation de ces groupes alcoyle, en particulier, lorsqu'on introduit un deuxième groupe alcoyle en α par rapport au carbonyle, est-on en présence d'une αα-dialcoylcyclanone, corps dissymétrique du type I, ou bien en présence d'une αα'-dialcoylcyclanone, substance symétrique du type II :

```
               |     |                          |      |
Type I.       CH²   CR²        Type II.        CHR    CHR
                \   /                            \    /
                 CO                                CO
```

Nous nous apprêtions à étudier cette question lorsque la guerre a éclaté. Ces recherches ne furent reprises qu'en 1920 sur la diméthylcyclohexanone d'alcoylation (5) en mettant à profit une réaction découverte par l'un de nous : l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le camphre (6), réaction généralisée par Wallach et ses élèves et grandement utilisée aujourd'hui dans les déterminations de constitution des cétones terpéniques; une cétone du type I devait fournir une combinaison benzylidénique, une cétone du type II n'en devait pas engendrer.

Ces essais de condensation de l'aldéhyde benzoïque et de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation furent effectués tout d abord sous l'influence de l'éthylate et du méthylate de sodium qui conduisirent, à côté de produits visqueux, à l obtention de la combinaison benzylidénique de l'αα-diméthylcyclohexanone fondant à 82°,5; le rendement fut de 26 0/0. Ces essais furent alors repris sous l'influence de l'acide chlorhydrique qui nous permit d'isoler trois substances, d abord la même combinaison benzylidénique fondant à 82°,5, mais avec un rendement bien supérieur, jusqu'à 46 0/0, puis deux autres corps solides auxquels nous attribuâmes la formule $C^{22}H^{24}O^2$ (7), l'un fondant à 193-195° (corr.) et l'autre à 119-120° (corr) Des tentatives de synthèse de ces corps furent effectuées suivant trois directions : 1° condensation d'une molécule de cétone et de 2 molécules d'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, 2° condensation de la benzylidènediméthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, 3° condensation de la benzoïne et de la diméthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La première tentative conduisit simplement à une dimiuution du rendement en produit cherché, la deuxième et la troisième ne donnèrent aucun résultat.

Les mêmes expériences furent alors réalisées sur l'α-méthyléthylcyclohexanone d'alcoylation qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, nous donna la combinaison benzylidénique de l'αα-méthyl-

(4) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1914, t. **158**, p 298, 1616, 1739.
(5) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 700.
(6) A. HALLER, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 22.
(7) Nous avons reconnu depuis que l'un d'eux répondait bien à la formule $C^{22}H^{24}O^2$, mais que l'autre avait pour formule brute $C^{21}H^{22}O^2$.

éthylcyclohexanone fondant à 78-78°,5, un corps fondant à 148-150° et une trace d'un corps fondant à 118-120°; la substance fondant à 148-150° parut être du même type que les corps de points de fusion 193-195° et 119-120° provenant de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation et répondit sensiblement à la formule $C^{23}H^{26}O^{2}$ (8).

En 1921 la question dut de nouveau être abandonnée; elle fut reprise en 1924. Devant l'échec de reconstitution de ces corps inattendus fondant à 119-120° et 193-195°, nous nous étions demandé s'il ne proviendraient pas de l'αα'-diméthylcyclohexanone, c'est-à-dire d'une cétone du type II. L'étude fut engagée avec les diméthylcyclopentanones, l'αα'-diméthylcyclopentanone nous ayant paru plus facile à atteindre en quantité appréciable que l'αα'-diméthylcyclohexanone. Cette recherche nous montra que l'αα'-diméthylcyclopentone (1 mol.) réagit avec l'aldéhyde benzoïque (2 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique en éliminant une molécule d'eau et en donnant un corps fondant à 129°,5 (corr.), du type des deux corps précédents, et de formule $C^{21}H^{22}O^{2}$ (9). Nous avons pu ensuite retrouver de petites quantités de ce corps $C^{21}H^{22}O^{2}$ dans les produits d'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylcyclopentatanone d'alcoylation sous l'influence de l'acide chlorhydrique à côté de quantités bien plus importantes de benzylidène-αα-diméthylcyclopentanone.

Il devenait bien probable que les deux corps fondant à 119-120° et 193-195° provenant de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation avaient une origine identique, et nous nous sommes demandé alors s'ils ne dériveraient pas des deux αα'-diméthylcyclohexanones cis et trans. Une nouvelle étude fut entreprise qui montra que l'un d'eux, dont le poiut de fusion réel fut trouvé de 197-198° (corr.) et non de 193-195°, avait été engendré par une αα'-diméthylcyclohexanone (10), et que l'autre, celui fondant à 119-120°, provenait de petites quantités d'α-méthylcyclohexanone qui n'avait pas été séparée de la cétone diméthylée par le bisulfite de sodium, réactif utilisé pour cette séparation (11).

Ces recherches ont donc montré :

1° Que l'aldéhyde benzoïque réagit sous l'influence de l'acide chlorhydrique avec l'αα'-diméthylcyclopentanone, l'α-méthylcyclohexanone, l'αα'-diméthylcyclohexanone, et évidemment avec l'αα'-méthyléthylcyclohexanone en donnant des composés qui représentent la condensation d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau (12). Ces corps ont des points de fusiou beaucoup plus nets que les semicarbazones de ces cétones.

(8) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 973.

(9) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 315; *Bull. Soc. chim* (4), 1925, t. **37**, p. 496; *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1988.

(10) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1988; *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 496.

(11) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 81; *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 358.

(12) L'un de nous poursuit actuellement la généralisation de cette réaction.

2° Que cette réaction permet de distinguer nettement, même en mélange, des α-dialcoylcyclanones dissymétrique (type I) et symétrique (type II).

3° Que la diméthylcyclopentanone, la diméthylcyclohexanone et la méthyléthylcyclohexanone d'alcoylation sont des mélanges de quantités abondantes de cetone dissymetrique et de petites quantites de l'isomère symetrique.

Quelle formule peut-on accorder à ces corps engendrés par ces αα'-dialcoylcyclanones? Par analogie avec les travaux de Petrenko-Kritschenko et de ses élèves d'une part, de Vorländer et de ses collaborateurs d'autre part, nous admettrons, *jusqu'à nouvel ordre*, que ces corps ont une structure tétrahydropyronique (13); la combinaison engendrée par l'αα'-dimethylcyclopentanone et l'aldéhyde benzoïque, par exemple, aurait pour formule :

```
        CH2——————CH2
        |          |
  CH3-C          C-CH3
      | \        / |
      |   \    /   |
      |     CO     |
      |            |
 C6H5-CH          CH-C6H5
         \       /
           \   /
             O
```

Petrenko-Kritschenko et Stanischewsky ont eu effet montré que l'acétonedicarbonate d'ethyle, melangé à une aldehyde (acetique ou benzoïque) et saturé d'acide chlorhydrique à basse temperature, se combine à cette aldéhyde à raison de 1 molécule d'éther cetonique pour 2 molécules d'aldéhyde avec perte d une molécule d'eau en engendrant une substance à laquelle ils accordent une structure tétrahydropyronique (14), tandis que Vorländer et Hobohm (15) ont observé que la diethylcetone et la dipropylcetone (1 mol.) se condensent avec 2 molécules d'aldehyde benzoïque sous l'influence d'une lessive alcaline en milieu alcoolique avec perte d'une molécule d'eau. Dans le cas de la diéthylcétone, ils obtiennent une substance à laquelle ils accordent aussi une formule tetrahydropyronique :

```
   CH3-CH-CO-CH-CH3
       |        |
  C6H5-CH      CH-C6H5
         \    /
           O
```

(13) Nous nous réservons d'examiner la structure et les propriétés chimiques de ces corps dès que nous aurons trouvé un dérivé de ce type susceptible d'être obtenu en quantité suffisante (R. C.).

(14) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 994. Voir aussi Petrenko-Kritschenko et Arzibascheff, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 2055, qui ont condensé de la même manière l'acétonedicarbonate d'isobutyle et l'aldéhyde acétique.

(15) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1352. Une détermination de constitution a été faite par Petrenko-Kritschenko et Dementeyeff, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1695.

La méthylcétone a également conduit à une tétrahydropyrone (16). De plus, ces dérivés tétrahydropyroniques ont pu être déshydratés, mais pas toujours de la même manière. Ainsi Petrenko-Kritschenko et Plotnikoff ont transformé la diphényltétrahydro-γ-pyrone en dibenzylidène-acétone (17) tandis que Vorländer et Wilcke, qui avaient cru passer de la même manière de la diphényldiméthyltétrahydropyrone engendrée par la diéthylcétone à la benzylidène-diéthylcétone (18), ont en réalité obtenu une cyclopenténone de formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ O\langle \qquad \rangle CO \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH^3 \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}CH(CH^3) \\ \| \qquad\qquad \rangle CO \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}CH(CH^3) \end{matrix}$$

comme l'ont montré Japp et Maitland (19).

Ces combinaisons tétrahydropyroniques donnent des oximes lorsqu'elles ne comportent pas de substituant autour du carbonyle, tandis que les hydropyrones portant un substituant de chaque côté du carbonyle, n'en donnent pas dans les mêmes conditions. Certaines de ces oximes sont susceptibles de fixer additivement de très nombreuses substances organiques de toute nature (20).

Pour rendre plus clair l'exposé de nos recherches, nous abandonnerons l'ordre d'acquisition des faits et nous adopterons le plan suivant :

1er Mémoire : Action de l'aldéhyde benzoïque sur quelques cyclanones (αα'-diméthylcyclopentanone, αα'-diméthylcyclohexanone, α-méthylcyclohexanone); action de quelques aldéhydes aromatiques sur l'αα'-diméthylcyclopentanone.

2e Mémoire : Etude de l'alcoylation de l'α-méthylcyclopentanone.

3e Mémoire : Etude de l'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone.

I. — ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE SUR L'α.α'-DIMÉTHYLCYCLOPENTANONE.

A. *Préparation de l'α.α'-diméthylcyclopentanone.* — Cette cétone a été obtenue, à partir du cyclohexanol, par la série suivante de réactions :

Cyclohexanol →(21) acide adipique →(21) adipate d'éthyle →(21) cyclopentanone-carbonate d'éthyle →(21) α-méthyladipate d'éthyle →(21) α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle → α-méthylcyclopen-

(16) HARRIES et MULLER, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 968.

(17) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 2801 (voir aussi *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1508); de plus une pyrone a été obtenue par Vorländer et Meyer à partir de la dibenzylidèneacétone (*D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3355).

(18) *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1887.

(19) *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1473 (voir aussi VORLANDER, *Lieb. Ann.*, 1905, t. 341, p. 48).

(20) PETRENKO-KRITSCHENKO et ROSENZWEIG, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 1744; 1900, t. 33, p. 744.

(21) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. 3, p. 455 et suiv.

tanone-α'-méthyl-α'-carbonate d'éthyle ⟶ α-méthyl-α'-méthylcyclopentanone.

Nous allons décrire ces différentes opérations dans la mesure où nous pouvons apporter quelques renseignements nouveaux.

a) *Acide adipique.* — Cet acide a été obtenu avec un rendement de 50 0/0; celui indiqué par MM. Bouveault et Locquin (21) est 52.

b) *Adipate d'éthyle.* — Cet éther a été préparé par la méthode à l'acide sulfurique avec un rendement de 70 0/0; en traitant les produits acides récupérés, le rendement a pu être porté à 83 0/0.

c *Cyclopentanonecarbonate d'éthyle* :

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & \text{—} & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 & & CH\text{-}COOC^2H^5 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

La méthode employée a été le traitement de l'adipate d'éthyle par l'amidure de sodium en milieu toluénique, méthode dont le principe a été donné par MM. Bouveault et Locquin (21). Nous sommes arrivés à porter le rendement de premier jet de 58 indiqué par ces auteurs, à 70-80 0/0, en opérant de la manière suivante : Dans un ballon eu verre épais (verre Pyrex) de 2 litres, on introduit 200 gr. d'adipate d'éthyle (soit 1 molécule) 400 gr. de toluène anhydre et 60 gr. d'amidure de sodium finement broyé (soit 1,5 molécule environ). On pose le ballon sur un bain de sable chauffé et on l'enlève dès que des bulles commencent à se produire; on agite alors éuergiquement jusqu'à égalisation de la température et recommence cette opération sans autre précaution jusqu'à ce qu'une odeur d'ammoniaque commence à se manifester. A ce moment ou agite le contenu du ballon en donnant au liquide un mouvement de rotation dans un plan vertical pour entraîner uniformément l'amidure qui, par une agitation horizontale même rapide, resterait surtout dans le fond du ballon. Si la réaction ne part pas, on reporte le ballon sur le bain de sable, l'eu retire dès que des bulles apparaissent et agite de la même manière. Dès que le liquide épaissit, sigue du départ de la réaction, ce que l'on reconnaît également à un accroissement rapide du dégagement d'ammoniaque, on modifie la rotation du liquide et pratique une rotation horizontale; si l'on ne prend pas cette précaution on peut avoir des accidents dûs à des obstructions du col du ballon par la bouillie de dérivé sodé, une certaine quantité de cette bouillie pouvant être chassée hors du ballon par l'ammoniaque qui se dégage (22). Quand la réaction commence à se développer, le ballon peut, sans difficulté, être pris à la main, mais très rapidement le toluène entre en ebullition et le col du ballon devient intenable. On continue l'agitation à la main en se protégeant avec un linge tant que la viscosité le

(22) A cause du risque de projection de parcelles d'amidure dans la figure, ce mode opératoire a été abandonné, et l'un de nous indiquera dans un prochain mémoire un autre mode opératoire inspiré par le travail de Zelinsky et Ouchakoff (24) donnant un rendement de 80 0/0; ce dernier est basé sur la première méthode indiquée par Bouveault qui fait employer le sodium au lieu d'amidure.

permet; lorsque toute agitation est devenue impossible, on porte sous un réfrigérant ascendant qui fonctionne immédiatement. Sans chauffer on laisse la réaction se poursuivre et, lorsque le reflux cesse, on chauffe de nouveau au bain de sable pendant 2 heures. Après refroidissement le contenu du ballon est sensiblement pris en masse; on reprend par de l'eau glacée chlorhydrique en ajoutant préalablement une certaine quantité d'éther, et, de la couche éthéro-toluénique, on extrait le cyclopentanonecarbonate d'éthyle à la potasse aqueuse à 20 0/0 comme l'a indiqué Bonveault (23). L'éther cyclique mis en liberté par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide au tournesol, est ensuite séparé d'adipate acide d'éthyle par le carbonate de sodium eu solution aqueuse à 20 0/0. Le produit cherché passe à 115° sous 26 mm.

1452 gr. d'adipate neutre ont ainsi donné 810 gr. d'éther de Dieckmann avec un rendement variant de 70 à 80 0/0 d'une opération à l'autre (rendement moyen 72 0/0) et il a été récupéré 64 gr. d'adipate neutre et 52 gr. d'adipate acide. Si l'on tient compte des produits de récupération, le rendement est sensiblement le même qu'avec le mode opératoire indiqué par MM. Bouveault et Locquin (21), mais le rendement de premier jet est plus considérable.

Pour ce corps, les auteurs donnent les points d'ébullition suivants :

Bouveault et Locquin (21).........	113° sous 22 mm.
Zelinsky et Ouchakoff (24)........	101-102° sous 11 mm.
Dobson, Ferns et Perkin jr (25)....	132° sous 30 mm.
Wislicenus et Schwanhaüser (26).	120° sous 22 mm.
Trouvé par nous..................	117° (corr.) sous 26 mm.

Il y a donc accord avec les nombres donnés par MM. Bouveault et Locquin d'une part, Zelinsky et Ouchakoff, d'autre part.

d) *Méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle :*

$$\begin{array}{l} CH^2 \text{---} CH^2 \\ CH^2 \quad\; C < \begin{array}{l} CH^3 \\ COOC^2H^5 \end{array} \\ \quad\; CO \end{array}$$

Le mode opératoire employé a été exactement celui indiqué par MM. Bouveault et Locquin (21) en opérant par fraction de 30 gr. de l'éther précédent, traitant par l'éthylate de sodium et méthylant à l'iodure ajouté en 5 à 6 heures en maintenant la température entre — 10° et 0°, puis abandonnant à soi-même pendant 24 heures.

A propos de la méthylation du cyclopentanonecarbonate de méthyle Bouveault (21) indique que l'α-méthylcyclopentanonecarbonate de méthyle se fait avec un rendement sensiblement intégral si l'on opère dans les conditions précédentes de température, mais que si ou laisse la température s'élever à 50-60° avant d'isoler l'éther cherché, on trouve un nouveau produit, l'α-méthyladipate de

(23) *Bull. Soc. chim.*, (3), 1899, t. 21, p. 1020.
(24) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 484.
(25) *J. chem. Soc.*, 1909, t, 95, p. 2010.
(26) *Lieb. Ann.*, 1897, t. 297, p. 112.

méthyle par fixation d'une molécule d'alcool méthylique sur l'éther cyclique.

Cette méthylation de l'éther éthylique a eté effectuée par nous une quarantaine de fois ; nous avons très souvent obtenu un rendement théorique, ou presque théorique, mais dans certains cas, fort rares d'ailleurs, nous avons eu surtout ou uniquement, de l'α-méthyladipate d'éthyle, bien que le mode opératoire suivi ait toujours été le même. Des opérations faites conjointement avec les mêmes matières nous ont donné des rendements respectifs de 46 et 64 ou 42 et 66 0/0 en éther cherché, le reste étant constitué par un mélange de méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle et d'α-méthyladipate d'éthyle.

Nous avons essayé, par raison d'économie, de faire cette méthylation avec du sulfate de méthyle ; le résultat a été un abaissement notable du rendement.

Nous avons trouvé le point d'ébullitiou suivant : 110° sous 24 mm. ; M. Bouveault (22) 108° sous 22 mm. ; MM. Dobson, Ferns et Perkin jr (25) 120-122 sous 30 mm.

e) *α-Méthyladipate d'éthyle :* $COOC^2H^5-(CH^2)^3-CH(CH^3)-COOC^2H^5$.

Un mélange d'α-méthyladipate d'éthyle et de méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle (133 gr.) a été traité par l'éthylate de sodium (1^{gr},8 Na dans 275 gr. d'alcool absolu), méthode dont le principe a été donné par MM. Bouveault et Locquin (21). Toutefois, au lieu d'opérer comme ces auteurs qui ont chauffé à 140-150° en vase clos pendant 6 heures, nous avons simplement chauffé, à la pression atmosphérique, au bain-marie bouillant pendant 16 heures. Nous avons ainsi obtenu l'éther cherché passant à 141° (corr.) sous 26 mm. (MM. Bouveault et Locquin indiquent 132-134° sous 15 mm.).

314 gr. de mélange des deux éthers nous ont donné 280 gr. d'α-méthyladipate d'éthyle pur.

f) *α-Méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle :*

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CH^2 & — & CH^2 & \\
 & | & & | & \\
CH^3-CH & & & & CH-COOC^2H^5 \\
 & \searrow & & \swarrow & \\
 & & CO & &
\end{array}
$$

La cyclisation de l'α-méthyladipate d'éthyle en α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle a déjà été réalisée par MM. Bouveault et Locquin (21). Le mode opératoire utilisé par nous a été celui précédemment indiqué pour l'adipate d'éthyle. La cyclisation, encore vive, l'est cependant nettement moins que celle de l'adipate d'éthyle ; il faut chauffer davantage pour atteindre le départ de la réaction. On a fortement agité pendant la période de développement de cette dernière, puis on a fait bouillir pendant 4 heures et laissé refroidir. Après refroidissement le contenu du ballon était sensiblement pris en masse. Le traitement ultérieur a été exactement celui indiqué pour l'homologue inférieur. Trois opérations effectuées respectivement sur 50, 100 et 130 gr. d'α-méthyladipate d'éthyle. ont donné des rendements de 70, 75 et 82 0/0.

Le corps ainsi obtenu distille à 123-124° (corr.) sous 31 mm. ; MM. Bouveault et Locquin indiquent 105° sous 12 mm.

g) *α'-Méthyl-α-méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle* :

```
      CH²——CH²
       |    |    CH³
CH³-CH      C <
       \   /     COOC²H⁵
        CO
```

Nous avons effectué cette alcoylation suivant le mode opératoire indiqué pour la méthylation de l'homologue inférieur. Alors que dans ce dernier cas l'introduction de l'éthylate de sodium provoque à la température du laboratoire, une prise en masse du dérivé sodé, rien de semblable ne s'observe dans le cas présent ; la prise en masse ne se produit que lors du refroidissement à — 10°. Nous ajouterons que nous n'avons pas pris la précaution de refroidir les réactifs utilisés pour l'isolement de cet éther diméthylé que nous avons obtenu avec un rendement de 90 0/0. Ses constantes sont les suivantes :

$Eb_{32} = 121°$ (corr.) $d_4^{15} = 1,0157$ $n_D^{15} = 1,4431$

R.M. calculée, $C^{10}H^{16}O^3$: 47,73 ; trouvée 48,02

Au point de vue de l'odeur on peut faire les remarques suivantes sur les corps très voisins obtenus au cours de cette préparation :

Cyclopentanone-carbonate d'éthyle	CH^2—CH^2 / CH^2 CH-$COOC^2H^5$ / CO	Odeur très forte de jusée de tannerie, se condensant très facilement dans les vêtements, en particulier dans la toile, et y persistant assez longtemps.
α-Méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle	CH^2—CH^2 / CH^2 $C<{CH^3 \atop COOC^2H^5}$ / CO	Odeur plutôt douce mais assez fade.
α'-Méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle	CH^2—CH^2 / CH^3-CH CH-$COOC^2H^5$ / CO	Odeur assez forte, rappelant celle de l'éther non méthylé, mais adhérant moins aux vêtements.
α'-Méthyl-α-méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle	CH^2—CH^2 / CH^3-CH $C<{CH^3 \atop COOC^2H^5}$ / CO	Odeur douce rappelant celle de l'anis.

La position du premier groupe CH^3 et l'introduction d'un deuxième groupe méthyle ont donc une grosse influence au point de vue de l'odeur.

h) α-*Méthyl-α'-méthylcyclopentanone* .

```
      CH²——CH²
       |    |
CH³-CH      CH-CH³
       \   /
        CO
```

La décarboxéthylation de l'éther précédent s'est effectuée sans difficulté en chauffant à douce ébullition cet éther (1 p. en poids) avec de l'acide chlorhydrique pur concentré (un peu moins de 2 p. en poids) pendant 6 heures. Une petite quantité d'éther subsiste généralement inaltérée; on l'isole sans difficulté par distillation fractionnée et on la soumet de nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique. Le rendement en cétone pure a été de 68 0/0.

Cette cétone a présenté les constantes suivantes :

		Constantes précédemment trouvées par différents auteurs	
Eb.	147° (corr.) sous 744 mm.	149° sous 758 mm.	(27)
		145-147	(28)
		147-148	(29)
d	$\frac{17,5}{4}$ 0,8918	$\frac{22}{4}$ 0,8934	(28)
$n_D^{17,5}$	1,4312		
R. M. trouvée.....	32,52		
R. M. calculée.....	32,34		

Son odeur est moins camphrée que celle de la diméthylcyclopentanoue d'alcoylation, principalement constituée par de l'α.α-diméthylcyclopentanone (30); elle est plus fraîche et rappelle un peu celle de l'α-méthylcyclopentanone. A chaud l'odeur est nettement camphrée et ressemble alors tout à fait à celle de l'isomère dissymétrique.

De cette cétone nous avons préparé la semicarbazone dont le point de fusion a été trouvé de 171 soit 175° (corr.) [MM. S. R. Best et J. F. Thorpe (27) ont également trouvé 171°]. Nous avons aussi préparé son oxime, liquide à peine visqueux bouillant à 110°,5 sous 33 mm. que nous n'avons pu amener à cristallisation, même en la refroidissant. [*Analyse*, trouvé : H 0/0, 10,25; C 0/0, 65,90; théorie pour $C^7H^{13}ON$: H 0/0, 10,23; C 0/0, 66,14]. A froid cette oxime a une odeur peu accentuée, rappelant celle du bornéol, mais à chaud l'odeur est nettement camphrée.

B. *Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'α.α'-diméthylcyclopentanone.* — Cette condensation a été réalisée d'une part sous l'influence de l'éthylate de sodium, d'autre part sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

(27) S. R. Best et J. F. Thorpe, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 685.
(28) Zelinsky et Rudsky, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 404.
(29) W. A. Noyes et L. P. Kyriakides, *Amer. chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 1065.
(30) Ainsi qu'il sera indiqué dans un prochain mémoire.

Condensation sous l'influence de l'éthylate de sodium.

5 gr. de cétone ont été mélangés à 5 gr. d'aldéhyde et le tout a été additionné d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium provenant de l'action de $1^{gr},05$ de sodium sur 40 cc. d'alcool absolu. Une coloration jaune s'est développée et le liquide s'est pris peu à peu en une masse gélatineuse. Cette dernière a été traitée par l'eau au bout de 20 h. de contact; de la solution hydroalcoolique on a extrait le produit de réaction à l'éther, et de la solution éthérée, après dessiccation au sulfate de sodium et élimination du solvant, on a isolé un résidu qui a été fractionné :

		gr
Sous la pression atmosphérique.	145-160° presque uniquement 145-155°..... (odeur de cétone).	3,7
	160-195° presque uniquement 175-185°..... (odeur d'aldéhyde).	1,1
Sous 37 mm.....	110-160° sans palier..........................	0,4
	160-210° presque uniquement 190-205°.....	1,8
	Résidu..	1,8

Les portions 110-160 et 160-210 sous 37 mm. sont des liquides extrêmement visqueux. Amorcées soit avec des cristaux de combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclopentanone (F. 36°) soit avec des cristaux du corps fondant à 129°,5 (corr.) dont nous allons voir la formation par condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ces fractions n'ont pas donné la moindre cristallisation.

Nous nous sommes assurés que ces produits si peu fluides ne provenaient pas de l'action de l'éthylate de sodium sur l'aldéhyde benzoïque. Nous avons étudié cette action et n'avons pas isolé le moindre produit visqueux; nos conclusions à ce point de vue sont identiques à celles développées par J. U. Nef (31).

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'α.α'-diméthylcyclopentanone sous l'influence de l'éthylate de sodium conduit donc à des produits visqueux. MM. v. Auwers et Krollpfeiffer sont arrivés à des résultats identiques avec l'α.α'-diméthylcyclohexanone (32).

Condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

10 gr. de cétone ont été mélangés à 10 gr. d'aldéhyde et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique sec à la température de — 15°. Au moment de la saturation le produit de la réaction avait une teinte orangée et avait acquis une certaine viscosité; après 24 heures d'abandon à une température qui s'est relevée lentement de — 15° à + 15°, il était brun et constituait une bouillie cristalline claire; il présentait le même aspect au bout de 48 heures.

Le produit a alors été repris par 200 cc. d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 0/0 et trituré dans un mortier avec ce réactif; les cristaux ont disparu et le liquide a baissé de teinte jusqu'à devenir bistre clair; en plus de la solution aqueuse, il s'est ainsi formé deux couches, l'une importante au fond du mortier,

(31) *Lieb. Ann.*, 1896, t. 298, p. 274.
(32) *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 1226.

l'autre peu importante à la surface de la solution aqueuse. L'ensemble a été repris à l'éther, ce dernier a été chassé puis le résidu a été traité à froid par la potasse alcoolique (5 gr. de potasse dans 50 cc. d'alcool à 95°). Au bout de quelques instants s'est produit un dépôt blanc qui a immédiatement gagné toute la masse. Les cristaux ont été séparés (ils seront examinés plus loin) et la liqueur alcoolique a été précipitée par l'eau; l'insoluble ainsi engendré a été repris à l'éther, la solution éthérée a été séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant a été chassé; un résidu liquide en est résulté.

Etude des cristaux. — Les cristaux ont été repris par l'alcool bouillant qui les a dissous; par refroidissement on a isolé un produit blanc qui a immédiatement présenté le point de fusion constant 127° soit 129,5 (corr.).

Etude du liquide. — Le fractionnement du résidu liquide a conduit aux portions suivantes :

		gr
Sous 747 mm....	60-145°	0,5
	145-150° liquide mobile à odeur de cétone	2,5
Sous 32 mm.....	65-140° liquide mobile	2,0
	140-230° liquide déjà moins mobile	2,0
	230-260° produit jaunâtre ayant l'aspect et la consistance de la colophane	1,0
	Résidu	1,0

La portion 230-260, reprise par l'alcool bouillant, a fourni des cristaux blancs fondant à 127°.

Etude des cristaux fondant à 129°,5 (corr.) 5 gr. de cétone (puisqu'il n'y avait qu'une molécule de benzaldéhyde pour une molécule de cétone) (33) ont permis d'isoler 9gr,5 de cette substance qui correspond à la formule $C^{21}H^{22}O^2$ soit un rendement de 66 0/0 (34). (Analyse : trouvé H 0/0, 7,36; C 0/0, 82,30; théorie H 0/0, 7,19; C 0/0, 82,35). La mesure du poids moléculaire a conduit aux nombres 287 et 290,5 au lieu de 306 qu'exige la formule $C^{21}H^{22}O^2$ (benzène).

Ce corps représente donc la condensation d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau. Il est soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans le benzène froid dont il se sépare en prismes assez volumineux.

Les cristaux obtenus au sein du benzène ont été examinés d'une façon spéciale; ils avaient en effet présenté un comportement différent de celui des cristaux obtenus dans l'alcool car leur transparence avait très légèrement diminué au bout de quelque temps. Tout d'abord leur point de fusion a été déterminé; après quelques tâtonnements pour trouver les meilleures conditions de prise de cette constante, la matière, contenue dans un petit tube de verre à

(33) Nous avons opéré ainsi parce que nous croyons avoir observé que le rendement diminue lorsqu'on prend 2 molécules d'aldéhyde pour 1 molécule de cétone; ce point est à vérifier.

(34) Dans toutes les « tétrahydropyroniques », décrites dans le présent travail, nous avons décelé une très faible quantité de chlore par l'essai au sodium, malgré les purifications auxquelles elles ont été soumises.

paroi mince, a été plongée dans un bain d'acide sulfurique à 110° dont la température a été ensuite élevée assez lentement. On a observé alors que ces cristaux obtenus au sein du benzène suintaient à 113°, fondaient à 114-115° sauf une pellicule solide superficielle très peu importante se développant plutôt à 119-120 pour diminuer de nouveau à 122 et disparaître à 123-123°,5; la fusion est donc totale à 123°,5. Après refroidissement et abandon de l'échantillon pendant une nuit pour recristallisation, le point de fusion a été repris dans les mêmes conditions et l'on a trouvé que la matière suintait alors à 119, la fusion commençant à 122 pour se développer à 124 et être totale à 125°,5. Le point de fusion s'était donc rapproché de celui des cristaux formés dans l'alcool.

Les cristaux ainsi obtenus dans le benzène, redissous dans l'alcool, y ont été régénérés avec le point de fusion 127 et ces derniers cristaux, redissous dans le benzène, ont redonné le point de fusion 114-115.

Il semblait résulter de ces expériences que les cristaux isolés dans le benzène devaient contenir du benzène de cristallisation disparaissant au moins en partie lors de la fusion; c'est ce que l'analyse a permis de vérifier, car elle a fourni les résultats suivants : H 0/0, 7,39; 7,40 C 0/0 83,17; 83,18 théorie pour $C^{21}H^{22}O^{2}1/2C^{6}H^{6}$: H 0/0, 7,24; C 0/0, 83,17. Dans ces deux combustions on a pu noter le même phénomène caractéristique : le tube à combustion ayant été disposé de telle façon que de l'eau puisse se déposer au bouchon de sortie, on a vu apparaître un premier dépôt d'eau quand la matière a commencé à fondre dans la nacelle, puis, l'eau ayant été chassée après fusion complète de la matière, on n'a plus observé de dépôt jusqu'au commencement de brunissement de la substance; il y a donc eu départ d'une matière volatile à la fusion.

Nous avons voulu nous rendre compte de la solidité de fixation du benzène sur cette combinaison tetrahydropyronique. A cet effet, une expérience préliminaire faite avec de gros cristaux ayant montré que le benzène ne disparaît que lentement, 2^{g},251 de combinaison moléculaire ont été broyés et abandonnés en couche mince sur un verre de montre. Au bout de 8 mois, la perte de poids n'était encore que de 0^{gr},183 alors qu'elle devait théoriquement être de 0,218 en admettant la formule $C^{21}H^{22}O^{2}1/2C^{6}H^{6}$.

La combinaison « tétrahydropyronique » de l'α.α'-diméthylcyclopentanone, après fusion des cristaux obtenus dans l'alcool, se prend par refroidissement en un produit vitreux ne cristallisant que très lentement et souvent seulement après amorçage; dans un essai nous avons pu observer qu'après amorçage la cristallisation s'était développée à raison de 3 mm. en 5 jours.

II. — Étude de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'α.α'-diméthylcyclohexanone.

A. *Préparation de l'α.α'-diméthylcyclohexanone.* — La cétone nécessaire a été préparée par la méthode de A. Kötz et K. Blendermann (35) qui consiste à condenser l'α-méthylcyclohexanone et

(35) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1913, t. 88, p. 257

l'oxalate d'éthyle sous l'influence du méthylate de sodium dissous dans l'alcool méthylique; on obtient ainsi le dérivé sodé de l'α-méthylcyclohexanone-oxalate d'éthyle, substance qu'on méthyle ensuite par ébullition avec de l'iodure de méthyle. On décompose alors par la soude et entraîne à la vapeur jusqu'à ce que passe un produit solide (ce dernier est entraîné en particules très ténues qui s'agglomèrent peu à peu; nous avons arrêté l'entraînement au moment de l'obtention d'un produit laiteux).

La matière entraînée a été épuisée à l'éther, ce dernier a été séché sur sulfate de sodium et chassé; le résidu, qui a été ensuite distillé, était constitué par un mélange d'α-méthylcyclohexanone inaltérée et de diméthylcyclohexanone symétrique. 75 gr. d'α-méthylcyclohexanone ont ainsi donné 60 gr. de ce mélange; ce dernier a été épuisé au bisulfite de sodium jusqu'à cessation de production de combinaison bisulfitique ce qui a laissé 23 gr. de produit bouillant entre 167 et 172°. Pour séparer ces deux cétones, nous avons utilisé la méthode indiquée par Wallach (36); le mélange des deux cétones est traité par du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la soude en solution dans l'alcool méthylique, on fait bouillir pendant 1 h., verse dans un litre d'eau glacée ce qui engendre un précipité; ce dernier est essoré, séché entre des doubles de papier puis à l'air. L'oxime, qui pesait alors 12 gr., a été reprise par l'alcool méthylique pour cristallisation; finalement il a été isolé 10 gr. d'une oxime d'un blanc de neige fondant à 117° soit 119° (corr.). Par décomposition par l'acide sulfurique à 10 0/0, nous avons eu finalement 8 gr. de la cétone cherchée bouillant à 174° (corr.).

Le tableau suivant permet de comparer avec les constantes trouvées par d'autres auteurs (v. p. 1635).

B. *Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'α.α'-diméthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — 5 grammes de diméthylcyclohexanone symétrique (1 mol.) mélangés à 4, 5 gr. d'aldéhyde benzoïque (1 mol.) ont été saturés d'acide chlorhydrique à —15°. Au moment de la saturation le liquide avait pris une légère teinte brune; au bout de 45 minutes de contact à —10°, le liquide s'est pris en une masse pour ainsi dire incolore, mais au bout de plusieurs heures de contact, la teinte était passée au rose vif. Après 24 heures d'abandon, nous avons traité dans un mortier par 200 cc. de carbonate de sodium à 5 0/0; la teinte rose a disparu et la matière solide est tombée au fond du mortier s'agglomérant sous le pilon en un pâton. Nous avons alors repris par l'éther; une quantité importante d'un produit solide est restée insoluble; elle a été séparée à la trompe (insoluble n° 1); l'éther de cette solution éthérée a été chassé et le résidu ainsi obtenu, constitué par des cristaux recouverts d'une portion liquide, a été traité sans chauffer par 40 cc. d'alcool à 95° contenant 2 gr. de potasse. Après 15 minutes de contact, nous avons dilué de 300 cmc. d'eau; la matière cristalline, qui d'ailleurs n'avait pas disparu dans l'alcool, a été essorée (insoluble n° 2) et la solution hydroalcoolique a été épuisée à l'éther; la solution éthérée ainsi obtenue a été séchée au sulfate de sodium puis l'éther en a été chassé, ce qui a laissé un résidu.

	Eb.	d	n_D	RM$_D$	F	
					Oxime	Semicarbazone
(36)............	174°,5	(20°) 0,9140	1,4476	36,9	114-115°	176-177°
(32)............	53,6-55°,3/10 mm.	$\left(\frac{20°}{4}\right)$ 0,914	(20°) 1,4482	36,96	—	196-197
(37)............	—	—	—	—	118-119 63-67	183-184 197-198
(38)............	174-176°	—	—	—	114-115	—
(39)............	173-174	—	—	—	104-105	—
(40) trans	170	—	—	—	174 (corr.)	—
(41)............	174-176	—	—	—	119°	—
(42)............	60-72°/12 mm.	—	—	—	—	196
(43)............	—	—	—	—	120-122°	—
(44)............	—	—	—	—	118,5-119	196

(36) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **397**, p. 200.
(37) ZELINSKY, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1543.
(38) KIPPING, *Chem. Soc.*, 1895, t. **67**, p. 349.
(39) ZELINSKY, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 781.
(40) SKITA, *Lieb. Ann.*, 1922, t. **427**, p. 255.
(41) KÖTZ et BLENDERMANN, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1913, t. **88**, p. 257.
(42) KÖTZ et SCHAEFFER, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1954.
(43) NOYES, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2326.
(44) KIPPING, *Chem. News.*, 1897, t. **75**, p. 442.

L'insoluble n° 1 a fourni 4 gr. d'un produit inodore, incolore, à peine soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans le benzène froid, fondant à 191-192° soit 197-198° (corr.).

L'insoluble n° 2 a donné 2 gr. d'une substance ayant exactement les mêmes caractères, soit au total 6 gr. représentant, d'après les données qui suivent, un rendement de 88 0/0.

Le résidu, pesant 2 gr. a passé entièrement par distillation entre 168 et 174° et était constitué par un mélange de cétone et d'aldéhyde.

Etude du corps fondant à 197-198° (corr.). — L'analyse a donné des nombres en accord avec la formule $C^{22}H^{24}O^2$ qui représente la combinaison d'une molécule de cétone et de 2 molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau : trouvé H 0/0, 7,85; C 0/0, 82,40; théorie : H 0/0, 7,50; C 0/0, 82,50. La détermination cryoscopique du poids moléculaire dans le benzène a fourni le résultat suivant : mat. 0,8228; C^6H^6 44,54 gr. $\Delta t = 0°,31$; trouvé 298; théorie pour $C^{22}H^{24}O^2$, 320.

Du benzène ce corps se dépose en cristaux transparents assez massifs. Dès que ces cristaux sont séparés de la solution-mère et que la pellicule de solvant les imprégnant a disparu, ils se recouvrent d'un enduit opaque avec efflеurissage, mais les cristaux conservent leur forme.

L'analyse, effectuée naturellement en pesant la matière au dernier moment, a montré que le corps entraînait du benzène de cristallisation; trouvé : H 0/0, 7,72; C 0/0, 84,27; théorie pour $C^{22}H^{24}O^2$ 1 C^6H^6; H 0/0, 7,54 ; C 0/0, 84,42. Peu de temps après l'introduction de la matière dans le tube, l'efflеurissage commence et coïncide avec un premier dépôt d'eau; la matière fond ensuite, mais un deuxième dépôt d'eau ne se produit que lorsque la matière commence à brunir.

Si l'on prend le point de fusion de ces cristaux isolés au sein du benzène, en plongeant le tube de fusion dans un bain chauffé à 160°, on constate un efflеurissage immédiat et la matière fond alors exactement au point de fusion des cristaux engendrés dans l'alcool. Dans les deux cas le produit fondu reste par refroidissement à l'état vitreux et ne reprend que lentement l'état cristallin.

Les cristaux obtenus dans le benzène sont inodores, mais si on les introduit dans un flacon que l'on ferme aussitôt, on y perçoit au bout de quelque temps une odeur de benzène. Dans ce flacon fermé les cristaux se conservent, mais dès qu'on les sort de ce dernier, le phénomène reprend et les cristaux deviennent opaques.

Le départ de benzène peut d'ailleurs être suivi à la balance comme le montre l'expérience suivante au cours de laquelle on voit les cristaux s'effleurir. On est parti de 0,1793 de matière en gros cristaux qu'on a déposés dans un verre de montre et ce dernier a été laissé sur le plateau de la balance pour suivre la perte de poids, d'ailleurs très rapide :

Temps en minutes	Perte de poids
20 minutes	0,0145
40	0,0273
80	0,0297

Temps en minutes	Perte de poids
100 minutes	0,0297
120 —	0,0299
140 —	0,0302
24 heures	0,0302
Après broyage et 8 heures d'étuve à 100° (en ramenant à 0,1793 de matière)	0,0319

La substance contenant 1 C^6H^6 d'après l'analyse, donc 19,6 0/0 de benzène, 0gr,1793 de matière auraient dû perdre 0gr,0351.

Ce corps fixe donc une molécule de benzène de cristallisation qui disparaît avec la plus grande facilité à l'air libre et qui ne s'élimine que partiellement en vase clos où semble s'établir un équilibre.

III. — Étude de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'α-méthylcyclohexanone.

L'action inattendue de l'aldéhyde benzoïque sur l'α.α'-diméthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique nous a incités à répéter cette réaction avec l'α-méthylcyclohexanone.

Wallach ayant montré que la β-méthylcyclohexanone (45) et la cyclohexanone (46) se condensent avec la plus grande facilité sous l'influence de l'acide chlorhydrique en chlorhydrates de cyclohexylidènecyclohexanones, il était nécessaire de voir si l'α-méthylcyclohexanone allait présenter la même propriété. 10 gr. d'α-méthylcyclohexanone ont été saturés d'acide chlorhydrique et abandonnés à eux-mêmes pendant 24 heures. L'acide a naturellement été éliminé au carbonate de soude à 5 0/0 et le produit, repris à l'éther et séché au sulfate de sodium, a donné les portions suivantes par fractionnement après élimination du solvant :

		gr
Sous la pression atmosphérique.	160-170°	6
	170-210°	2
Sous 28 mm.	100-160°	0,3
	160-165°	0,1
	Résidu	0,1

Aucune cristallisation n'a été observée.

La condensation de la cétone sur elle-même étant faible, il apparaissait possible d'étudier la condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; cette opération a exigé la préparation de la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone par condensation sous l'influence de l'éthylate de sodium, aussi commencerons-nous par décrire cette dernière réaction.

A. *Condensation sous l'influence de l'éthylate de sodium.* — Trois essais portant chacun sur 15 gr. de cétone ont été effectués. 15 gr.

(45) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1595 et 2965.
(46) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 70.

d'α-méthylcyclohexanone ont été mélangés à 14 gr. d'aldéhyde benzoïque et, à ce mélange, on a ajouté 3gr,3 de sodium dissous dans 150 cc. d'alcool absolu. Le liquide est devenu immédiatement jaune, puis jaune orangé, et au bout de 4 heures s'est pris en masse. Au bout de 24 heures de contact le produit a été traité à la manière habituelle; les essais ont été joints et la matière ainsi engendrée a été fractionnée sous 15 mm., ce qui a conduit aux portions suivantes :

	gr
x-110	8,0
110-170	0,5
170-175 (surtout 170-173)	25,3
175-210	14,6
210-y	11,6
Total	60,0

Il a été trouvé de plus dans les portions aqueuses : 10 gr. d'acide benzoïque et 3 gr. de produits goudronneux, soit au total 73 gr. au lieu de 80gr,5 si la réaction était totale.

La portion x — 110 est presque entièrement constituée par de la cétone inaltérée.

La portion 170-175 représente un liquide de couleur jaune paille qui se prend en masse au bout de quelques minutes. Reprise par l'alcool à 95°, elle a conduit à l'obtention de 15 gr. d'un corps fondant à 60° qui est la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone (Analyse trouvé H 0/0, 8,26; C 0/0 83,91. Théorie $C^{14}H^{16}O$: H 0/0, 8,00; C 0/0, 84,00). Il faut noter qu'une petite quantité d'impuretés gêne considérablement la cristallisation et que des amorçages sont alors nécessaires. Les résidus de cristallisation ont donné des produits fondant à 55-57° en une masse trouble ne s'éclaircissant que vers 90°. Un très grand nombre de cristallisations dans l'alcool nous ont permis d'isoler 0gr,1 d'un corps fondant à 143-144° dont l'étude n'a pu être poursuivie du fait du manque de matière. C'est peut-être l'identique de la substance isolée par M. Tétry (47) dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la β-méthylcyclohexanone sous l'influence du même agent de condensation, substance fondant à 152-153° et à laquelle cet auteur accorde soit la constitution I soit la constitution II :

```
        CH-CH3                      CH-CH3
       /      \                    /      \
    CH2        CH2              CH2        CH2
     |          |                |          |
(I) CH2        CHOH       (II)  CH2        CHOH
       \      /                    \      /
        CH-CHOH-C6H5                C-CH2-C6H5
                                    |
                                    OH
```

Cette combinaison benzylidénique, par action du chlorhydrate de semicarbazide à froid, en milieu alcoolique à 80 0/0, en présence

(47) *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 302.

d'acétate de sodium, nous a donné une semicarbazone, corps blanc bien cristallisé, très peu soluble dans l'alcool même bouillant et fondant à 214-215° (corr.) avec décomposition. (Analyse : trouvé N 0/0, 16,6. Théorie $C^{15}H^{19}ON^{3}$: 16,4).

La portion 175-210°, de couleur jaune orangé, s'est également prise en masse et nous a fourni une petite quantité de combinaison benzylidénique pure et une très petite quantité de la substance fondant à 143-144°.

La portion 210-y a été fractionnée à son tour et a conduit en particulier à 6 gr. d'une fraction passant de 230 à 270° sous 15 mm., de couleur jaune orangé, très visqueuse, mais sans consistance, qui, reprise par l'alcool, ne nous a donné que des matières filamenteuses, mais pas le moindre cristal.

En résumé l'α-méthylcyclohexanone et l'aldéhyde benzoïque se condensent sous l'influence de l'éthylate de sodium en donnant : 1° la combinaison benzylidénique de cette cétone, de point de fusion 60° (48) ; 2° une petite quantité d'un corps fondant à 143-144°.

B. *Condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — Deux opérations identiques ont été faites qui ont donné les mêmes résultats. Elles ont été conduites de la manière suivante :

30 gr. d'α-méthylcyclohexanone (1 mol.) régénérée de la combinaison bisulfitique ont été mélangés à 29 gr. d'aldéhyde benzoïque (1 mol.) et l'on y a fait passer de l'acide chlorhydrique sec à — 15° jusqu'à saturation. Au cours de l'opération le liquide est devenu rouge (49) et sa viscosité a augmenté. Au bout de 48 heures de contact nous avons trouvé un liquide visqueux, de couleur rouille, d'aspect trouble. Nous avons traité alors au carbonate de soude en solution aqueuse diluée, puis par la soude alcoolique à 5 0/0, d'abord à froid, puis à 40°; finalement la matière a été entraînée à la vapeur.

La portion entraînée pesait 10 gr. et a permis d'isoler 8 gr. de la cétone mise en œuvre passant à 163-165° (soit 16 gr. pour 60 gr. de cétone).

La matière non entraînée provenant de chaque essai, a été fractionnée sous 35 mm. et a fourni pour chacun d'eux les portions suivantes :

194-210 (surtout 194-196)	18 gr.
210-240	7
240-260	10
Résidus	8

Les *portions 194-210* ont été jointes, et l'ensemble, refractionné,

(48) Wallach décrit cette combinaison benzylidénique comme étant un liquide (Terpene und Campher p. 418).

(49) Cette coloration est peut-être due à la production d'un chlorhydrate instable (type A de Vorländer) de benzylidèneméthylcyclohexanone [comparer Vorländer, *Lieb. Ann.*, t. 320, p. 66 (1902), Vorländer et Mumme, *D. ch. G.*, t. 36, p. 1470 (1903), Thiele et Straus, *D. ch. G.*, t. 36, p. 2375 (1903), Vorländer et Hayakawa, *D. ch. G.*, t. 36, p. 3528 (1903), Vorländer et Tubandt *D. ch. G.*, t. 37, p. 1644 (1904), Vorländer *Lieb. Ann.*, t. 341, p. 1 (1905)].

a fourni en particulier une portion passant à 182-183 sous 25 mm. et pesant 18 gr. C'est un liquide jaunâtre assez mobile qui, refroidi à — 15°, a acquis une grande viscosité, mais ne s'est pas pris en masse. Un abandon de plusieurs jours à basse température n'a pas davantage donné de cristaux, et il n'en a pas été obtenu trace par dissolution dans l'alcool; l'amorçage avec des cristaux de combinaison benzylidénique n'a pas réussi non plus.

Cette portion de point d'ébullition 182-183° ayant exactement celui de la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone, a été analysée, mais nous avons obtenu des nombres relativement éloignés de ceux qui correspondent à une benzylidèneméthylcyclohexanone. On ne peut s'étonner de cette discordance étant donné que nous n'avons pu amener ce liquide à cristallisation; nous avons en effet observé maintes fois en travaillant ces combinaisons, que ces dernières présentent souvent une faible tendance à la cristallisation et que toutes se trouvent souillées par une matière jaune dont on ne peut les séparer par distillation, mais seulement par cristallisation dans l'alcool; cette matière jaune altère plus ou moins profondément les résultats analytiques. Cette portion, qui ne contenait pas de chlore, devait cependant renfermer une certaine quantité de combinaison benzylidénique. Nous avons pu en effet isoler cette dernière à l'état de semicarbazone fondant à 215-216° (corr.) (avec décomposition), dont le mélange avec la semicarbazone de la benzylidène-α-méthylcyclohexanone obtenue au moyen de l'éthylate de sodium, a fondu à 214-215° (corr.) (avec décomposition). De plus cette semicarbazone provenant de la portion distillant de 182 à 183 sous 25 mm., a été hydrolysée et a conduit à un produit qui s'est pris par introduction d'un germe de benzylidène-α-méthylcyclohexanone.

Les *portions 210-240°* ont constitué des liquides jaune clair très visqueux; elles se sont prises lentement d'une façon presque totale; au bout de trois semaines d'abandon, nous avons pu isoler 3 gr. d'un gâteau cristallin vaguement jaunâtre qui, par recristallisation dans l'alcool, a donné 1 gr. d'un corps parfaitement blanc fondant à 118° soit 120° (corr.).

Les *portions 240-260* se sont présentées sous la forme de liquides jaunes extraordinairement visqueux dans lesquels un agitateur laissait une empreinte mais ne pénétrait pas. Traitées par l'alcool bouillant elles ont conduit à un produit blanc fondant à 120° (corr.); la première opération en a donné 5 gr. et la seconde 6 gr.

Les résidus de la distillation constituaient des solides noirs de consistance vitreuse; une reprise par l'alcool n'a pas donné de cristaux, mais seulement une matière résineuse.

Etude du produit fondant à 120° (corr.). — L'analyse de ce corps a montré qu'il répond à la formule $C^{21}H^{22}O^2$ (trouvé : H 0/0, 7,39, C 0/0, 82,35; théorie pour $C^{21}H^{22}O^2$: H 0/0, 7,19; C 0/0, 82,35) ce corps est très soluble dans le benzène froid, soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Par fusion il se transforme, après refroidissement, en une masse vitreuse ne reprenant que très lentement l'état cristallin, ceci après amorçage. Le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans le benzène, a fourni le nombre

285,5 au lieu de 306 requis par la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$ (mat., 0,9321; benzène, 49,31; $\Delta t = 0°,33$). Dissous dans le benzène il s'en est séparé en gros cristaux transparents fondant à 91-92° par immersion du tube à point de fusion dans un bain préalablement porté à 88°.

L'analyse des gros cristaux obtenus dans le benzène, a montré qu'ils répondaient à la formule $C^{21}H^{22}O^{24}$,1$C^{6}H^{6}$ (trouvé : H 0/0, 7,51; C 0/0, 84,13; théorie : H 0/0, 7,29; C 0/0, 84,37); or ce corps ayant été isolé au sein du benzène d'une autre manière (50), l'analyse a donné des résultats différents, cadrant avec la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$1/2 $C^{6}H^{6}$; le produit se présentait à l'état pulvérulent (trouvé : H 0/0, 7,40; C 0/0, 83,50; théorie : H 0/0, 7,24; C 0/0, 83,48).

Nous avons alors étudié la stabilité du composé benzénique, en suivant sa perte de poids spontanée avec le temps, d'une part à l'état pulvérulent, d'autre part, en gros cristaux

1gr,327 de matière pulvérulente disposée dans un verre de montre en couche mince, ont présenté les variations suivantes de poids :

Temps	Perte de poids	Temps	Perte de poids
	gr		gr
15 minutes	0,0001	26 heures	0,0624
30 —	0,0004	43 —	0,1123
1 heure	0,0011	51 —	0,1307
2 heures	0,0020	66 —	0,1541
3 —	0,0024	75 —	0,1542
18 —	0,0394	97 —	0,1542

ce qui représente une perte de poids de 11,6 0/0 alors que la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$1/2$C^{6}H^{6}$ correspond à une perte de poids de 11,3; la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$1$C^{6}H^{6}$ représenterait une perte de poids de 20,3 0/0.

0gr,8310 de gros cristaux. abandonnés de la même manière, ont accusé une perte de poids de 0,1039 soit 12,5 0/0 du poids de matière en expérience. L'effleurissage s'était poursuivi à travers l'épaisseur totale, même des plus gros cristaux. Les cristaux transparents s'étaient ainsi convertis en une matière opaque.

Les gros cristaux transparents ont donc perdu plus de benzène que le produit pulvérulent, mais si, pour ce dernier, le départ de benzène est en accord avec l'analyse, il n'en est plus de même avec les gros cristaux. Ce point serait évidemment à revoir.

Cette combinaison tétrahydropyronique nous a donné une oxime fondant à 224-226° (corr.) très peu soluble dans l'alcool même bouillant, plus soluble dans le benzène. (Analyse. — Trouvé : H 0/0, 7,35; C 0/0, 78,71; théorie pour $C^{21}H^{23}O^{2}N$: H 0/0, 7,16, C 0/0, 78,50). La valeur du point de fusion de cette oxime dépend nettement de la vitesse de chauffage.

Ce composé fondant à 120° (corr.) représente donc la condensa-

(50) Le corps isolé au sein de l'alcool a été dissous dans le minimum de benzène bouillant; on a laissé refroidir, puis versé sur un verre de montre et accéléré l'évaporation en promenant la solution benzénique sur le verre de montre jusqu'à commencement de dépôt; on a alors réalisé une cristallisation troublée jusqu'à disparition de toute odeur de benzène. On a immédiatement procédé à l'analyse et à l'étude de la perte de poids.

tion d'une molécule de cétone et de 2 molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau, mais à priori, cette condensation peut conduire soit à un corps de formule III soit à un corps de formule IV.

(III) : CH^2 ; CH^2, CH^2 ; CH^3-C, CH ; CO ; C^6H^5-CH, CH-C^6H^5 ; O

(IV) : CH^2 ; CH^2, CH^2 ; CH^3-C, C=CH-C^6H^5 ; CO ; CHOH ; C^6H^5

Ces deux formules admettent le groupe CO révélé par l'oximation, mais la formule IV accorde un groupe OH à la molécule obtenue. Etant donné que l'anhydride acétique ne nous a pas donné de dérivé acétylé et que l'isocyanate de phényle ne nous a pas fourni de phényluréthane, nous adopterons la formule III (au moins jusqu'à nouvel ordre).

IV. — Action des aldéhydes *p*-toluique, cuminique, anisique sur l'α.α'-diméthylcyclopentanone en présence d'acide chlorhydrique.

A. *Action de l'aldéhyde p-toluique.* — 2 gr. de cétone ont été mélangés à 2gr,5 d'aldéhyde (au lieu de 2,15 pour 1 molécule d'aldéhyde et 1 mol. de cétone); le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°; au moment de la saturation le liquide avait une teinte orangée et une certaine viscosité. Au bout de 40 heures de contact on a trouvé un produit brunâtre, très visqueux; aucun cristal n'était visible. Le traitement habituel, terminé par un entraînement à la vapeur, a été pratiqué. La partie entraînée pesait 0gr,55 et la partie non entraînée, 3gr,20. Cette dernière a été divisée sous 30 mm. en les portions suivantes :

Jusqu'à 200°. 0,25 De 200 à 260° (surtout de 230 à 260°). 2,05
Résidu....... 0,90

La portion 200-260 a constitué un liquide extrêmement visqueux que l'alcool bouillant a aisément dissous. Par refroidissement, cette solution alcoolique a abandonné des cristaux qui, après purification, ont constitué une matière parfaitement blanche fondant à 144° soit 146° (corr.); il en a été isolé 0gr,4. Du résidu on a isolé encore 0gr,5 de ce même produit, mais il avait une teinte très légèrement chamoisée et fondait à 145-146°.

L'analyse et la détermination du poids moléculaire ont été effectuées sur le produit blanc; ces deux opérations ont fait aboutir à la formule $C^{23}H^{26}O^2$ (trouvé : H 0/0, 7,96; C 0/0, 82,74; théorie : H 0/0, 7,78, C 0/0, 82,63; poids moléculaire : mat., 0,2939; benzène, 5,15; $\Delta t = 0°,31$; trouvé 313, théorie 334).

Ce corps, soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid, extrêmement soluble dans le benzène froid, n'a pas donné de composé d'addition avec le benzène.

B. *Action de l'aldéhyde cuminique.* — 2 gr. de cétone ont été mélangés à 2gr,6 d'aldéhyde (quantités représentant 1 mol. de cétone pour 1 mol. d'aldéhyde) et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Au moment de la saturation le liquide avait une teinte nettement brune, mais la viscosité n'avait pas augmenté. Au bout d'une demi-heure de contact à basse température la viscosité s'était accrue et une cristallisation commençait; au bout de 4 heures la prise en masse était complète. Le traitement habituel a été réalisé après 24 heures de contact. Nous avons ainsi isolé 0gr,6 de matière entraînable; la matière non entraînée constituant une substance dure a été reprise par l'alcool bouillant; par refroidissement cette solution alcoolique a abandonné 1gr,4 de cristaux blancs et la concentration de la solution alcoolique a donné 2gr,1 d'un produit jaune extrêmement visqueux.

Ces cristaux blancs, après recristallisation dans l'alcool, fondaient à 186°,5 soit 192° (corr.) (la température du bain doit être élevée très lentement à l'approche du point de fusion sans quoi on trouve facilement un nombre de plusieurs degrés plus élevé). L'analyse et le poids moléculaire nous ont conduit à la formule $C^{27}H^{34}O^{2}$ (trouvé : H 0/0, 9.05; C 0/0, 83,16; théorie : H 0/0, 8,72; C 0/0, 83,08; *poids moléculaire :* mat., 0,8954; benzène, 36,92; $\Delta t = 0°.345$; touvé 351, calculé 390).

Ce corps, très peu soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant, extrêmement soluble dans le benzène froid, n'a pas donné de combinaison benzénique.

C. *Action de l'aldéhyde anisique.* — 2 gr. de cétone (1 mol.) ont été mélangés à 2gr,45 d'aldéhyde (1 mol.); le mélange a encore été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Le liquide est devenu rose puis rouge et la viscosité a augmenté peu à peu; au bout de 10 heures elle était devenue considérable. Il s'est formé tout d'abord des cristaux incolores, mais ceux-ci ont disparu rapidement; ils étaient très vraisemblablement constitués par du chlorhydrate d'aldéhyde anisique (51). Le traitement habituel a montré qu'il ne restait que peu de matière entraînable à la vapeur; la portion non entraînable n'a fourni qu'une matière visqueuse.

N° 162. — Isomérisation du nopinène en pinène; préparation synthétique de l'α-pinène gauche; par M. G. AUSTERWEIL.

(1.9.1926.)

La transformation complète du nopinène en pinène n'a pas encore pu être obtenue jusqu'à ce jour. Il y a bien eu des essais à cet effet, mais, si l'on a pu remarquer la formation du pinène à l'aide des dérivés obtenus à partir du nopinène, le pinène obtenu de cette façon a toujours été souillé par du nopinène et par d'autres ter-

(51) VORLANDER et SIEBERT, *Lieb. Ann.*, t. 341, p. 19 (1905).

pènes. Ainsi, Wallach a bien obtenu du pinène en partant du nopinène; il passe de ce terpène par l'acide nopinique à la nopinone; ce corps lui donne l'acide nopinolacétique, duquel il obtient, par perte d'eau et d'acide carbonique, un mélange de nopinène et de pinène (1). Aschan, en traitant par l'aniline le chlorhydrate tertiaire de pinène (obtenu à froid à partir du nopinène et de l'acide chlorhydrique) a aussi obtenu un mélange de pinène et de nopinène (2). Enfin Delépine a constaté la formation du pinène (3) en traitant le nopinène par des acides organiques. Toutes ces réactions sont fort incomplètes par rapport au pinène, très compliquées, et sont plutôt des indications sur la possibilité de formation du pinène que des procédés d'obtention.

Par contre, on peut aisément transformer le nopinène en pinène pur, optiquement actif, si on le chauffe pendant un certain temps avec des acides organiques *faibles*, et à une température ne dépassant pas une certaine limite. Ce procédé donne des quantités massives de pinène à partir du nopinène; puisque ce dernier n'existe que sous sa forme optiquement active (gauche) on peut s'en servir pour faire du pinène gauche synthétique, exempt de pinène inactif. Ainsi le nopinène, chauffé avec de l'acide benzoïque à 128-130° C, pendant quelques heures, donne, à côté d'une petite quantité de benzoate de bornyle, du pinène presque pur, peu souillé de limonène, bien moins que chez Delépine, qui chauffe à 150°.

Le même résultat est obtenu avec certains phénols (4), mais là il n'y a pas de formation d'éthers de bornyle; il se forme probablement un éther-sel de l'hydrate de pinène, qui se décompose immédiatement en régénérant l'acide et en donnant du pinène.

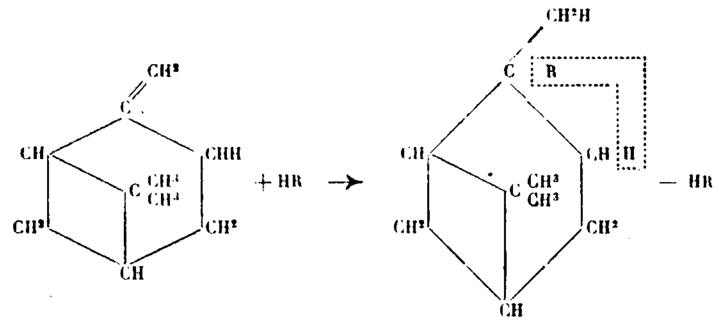
Le procédé le plus pratique, toutefois, donnant des rendements dépassant 70 0/0 en pinène gauche synthétique très pur, consiste à chauffer du nopinène pur, rectifié sur du Ca métallique en râpures, avec le triple de son poids en colophane, pendant 15 à 20 heures à 160-100° C., et à entraîner les terpènes à la vapeur à la fin de la réaction. Les produits entraînés, rectifiés par une colonne de Vigruex de 30 c/m, à la pression atmosphérique, sont constitués par un piuène gauche très pur, bouillant à 154°,5-155°,5. — La réaction a lieu selon le schéma (voir page suivante).

Le nopinène qui a servi dans une série d'essais comme point de départ, avait les caractéristiques suivantes, toutes déterminées à 14° C. :

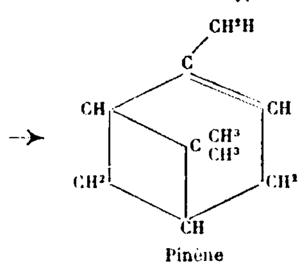
Eb_{753} = 161°,5-163° C.; D_{15} = 0,8736; rotation (100 m/m, raie du sodium; λ = 589) : α_D = — 19°,39; pouv. rot. — 22°,31'; rotation (raie jaune du mercure; λ = 578) ; α_J = — 20°,49'; pouv. rot. : — 23°,50'; rotation (raie verte du mercure; λ = 546) : α_V = — 22°,15'; pouv. rot.; — 25°,47'.

Dispersion rotatoire................ $\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$ = 1,0608

(1) *Ann. d. Chem.*, 1909, t. **368**, p. 2.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. **32**, p. 2130.
(3) Comp. *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. **35**, p. 1463 et suiv.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, p. 695; *B. h.* 545368/1921.



Éther hypothétique du homonopinol



Pinène

Les caractéristiques du nopinène, qui ont été établies par l'Institut du Pin de Bordeaux (1) de la façon suivante, montrent que nous sommes partis d'un nopinène très pur :

D = 0,874; rotation (raie jaune du sodium) : $\alpha_D = ?$; rotation (sous 200 m/m, raie jaune du mercure) : $\alpha^J = -39°,23'$; pouv. rotat. : — 22°,44' = — 22°,26; rotation (sous 200 m/m raie verte du mercure): $\alpha_V = -41°69$; pouv. rotat. : — 23°,82 = — 23°,49'.

$$\text{Dispersion rotatoire} \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1{,}0611$$

Le pinène obtenu avec un rendement de plus de 70 0/0 par notre procédé à partir du nopinène (rectifié comme nous l'avons indiqué) avait les caractéristiques suivantes :

Eb. = 154°,5 C.-155°,5 C.; $D_{15} = 0{,}8617$; $D_5 = 0{,}9047$; rotation (100 m/m raie jaune du sodium) : $\alpha_D = -39°,25'$; pouv. rotat. : 45,46'; rotation (100 m/m, raie jaune du mercure) : $\alpha_J = -41°,39'$; pouv. rotat. : 49°,29' ; rotation (100 m/m, raie verte du mercure) : $\alpha_V = -47°,15'$; pouv. rotat. : 54°,57'.

$$\text{Dispersion rotatoire} \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1{,}1344$$

Pour un pinène purifié naturel (indiqué comme α-pinène), le plus pur provenant de l'essence de Bordeaux, l'Institut du Pin (*loc. cit.*) a trouvé les caractéristiques suivantes :

D = 0,862; rotation (sous 100 m/m. raie jaune du sodium) : $\alpha_D = ?$; pouv. rotat. : — 46°,55 = — 46°,33'; rotation (sous 100 m/m, raie jaune du mercure) : $\alpha_J = ?$; pouv. rotat. : 48°,79 = — 48°,47'; rota-

(1) Comp. *Bull. Inst. du Pin*, n° 15; 1925, p. 190.

tion (sous 100 m/m, raie verte du mercure) : $\alpha_V = ?$; pouv. rotat. : — 55°,20′ = — 55°,12′.

Dispersion rotatoire............... $\frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,133$

Le même résultat est obtenu en chauffant le nopinène avec la stéarine du commerce pendant 30 heures à 145° C.

Il en résulte que le pinène synthétique obtenu par notre procédé et le pinène α le plus pur obtenu de l'essence de Bordeaux ont les mêmes caractéristiques physiques. Ils sont donc identiques. La méthode que nous indiquons est bien plus simple que celles connues jusqu'ici et permet d'obtenir le pinène gauche synthéthique avec un bon rendement et dans un état de pureté remarquable.

Le pinène (α-pinène) ainsi obtenu présente une qualité chimique peu connue jusqu'ici : c'est sa résistance remarquable aux acides organiques, même à des températures relativement élevées. Il diffère à ce sujet complètement du nopinène, et il faudra certainement reviser les notions formées à ce sujet. En effet, l'opinion que le pinène et le nopinène donnent les mêmes réactions avec les acides organiques est très répandue (1). Or, si l'on chauffe pendant 10 à 20 heures, à des températures allant jusqu'à 125-130°, le pinène (α-pinène) avec son poids d'acide benzoïque, il ne se forme que 3 à 5 0/0 de benzoate de bornyle et à peine une petite quantité de limonène; le gros du pinène, plus de 90 0/0, reste intact. Si, au contraire, on chauffe à la même température et pendant la même durée du nopinène avec son poids d'acide benzoïque, la quantité d'éther de bornyle formée dépasse 14 0/0 et le reste du nopinène est presque quantitativement transformée en pinène.

(Laboratoire de Recherches
de la Compagnie Landaise de la Gemme et Dérivés.)

N° 163. — Sur la teneur relativement élevée du pancréas en nickel et en cobalt;

par MM. Gabriel BERTRAND et M. MACHEBOEUF.

(9.7.1925.)

Nous avons montré que l'organisme des animaux renferme normalement de petites quantités de nickel et de cobalt (2). Chacun de ces deux métaux est très inégalement réparti entre les organes. C'est ainsi que chez l'homme et chez les animaux supérieurs les muscles et le foie se trouvent aux deux extrémités de la série qui va des organes les plus pauvres aux organes les plus riches. Il en est d'ailleurs ainsi pour plusieurs autres éléments : arsenic, bore, manganèse, zinc, etc., qui entrent en proportions intimes dans la composition chimique des cellules. Aussi notre attention a-t-elle été attirée par la teneur relativement élevée du pancréas du tau-

(1) Comp. DELÉPINE, *loc. cit.*

(2) *Bull. Soc. chim.*, (4), 1925, t. **37**, p. 934 et 1926, t. **39**, p. 942. Aussi *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. **180**, p. 1380 et p. 1993.

reau que nous avions analysé comparativement avec d'autres organes du même animal. Cette teneur était tout à fait voisine de celle du foie, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par le tableau suivant :

Organes examinés	Ni en millièmes de milligr. par kilogr.		Co en millièmes de milligr. par kilogr.	
	d'org. frais	d'org. secs	d'org. frais	d'org. secs
Foie	125	360	200	600
Pancréas	135	410	230	690
Testicule	32	220	12	80
Cerveau	33	150	40	180
Muscle	2	»	10	»
Rein	10	47	66	320
Sang	11	57	10	50
Corne	50	59	35	40

Comme cette localisation inattendue pouvait présenter de l'importance au point de vue de la connaissance du rôle du nickel et du cobalt dans l'organisme, nous avons tenu à savoir si la teneur trouvée dans le pancréas du taureau était accidentelle ou si, au contraire, elle correspondait à un phénomène d'une certaine généralité. En conséquence, nous nous sommes procuré de nouveaux pancréas, appartenant à plusieurs espèces animales, et nous y avons dosé les deux métaux par les méthodes spéciales antérieurement décrites (1). Voici les chiffres que nous avons obtenus, en opérant chaque fois sur 200 grammes de pancréas très frais dont nous avions éliminé autant que possible les tissus étrangers au tissu glandulaire :

Origine	Ni en millièmes de milligr. par kilogr.		Co en millièmes de milligr. par kilogr.	
	d'org. frais	d'org. secs	d'org. frais	d'org. secs
Bœuf	150	715	75	357
Veau	160	800	70	350
Cheval	100	500	100	500
Mouton	150	682	75	341
Porc (2)	80	213	62	178

(1) *Loc. cit.*
(2) La glande de cet animal extrêmement gras n'avait pu être débarrassée aussi bien que les autres du tissu adipeux qui la pénétrait de toutes parts.

Il n'est pas douteux, d'après ces chiffres, que le pancréas est un des organes les plus riches en nickel et en cobalt.

Nous nous sommes demandés alors s'il était possible de mettre en évidence quelque relation entre ces deux métaux et le fonctionnement physiologique du pancréas.

Nous avons déjà trouvé, en travaillant sur ce thème, que les préparations hypoglycémiantes extraites de la glande par diverses méthodes et couramment désignées sous le nom d'*insulines* retiennent une proportion importante de nickel et de cobalt, même quand elles ont été obtenues dans des conditions, où il semblerait, *a priori*, qu'elles eussent dû être débarrassées de ces métaux.

C'est ainsi que nous avons pu doser, en opérant sur des prises d'essai correspondant au maximum à 400 unités cliniques, c'est-à-dire sur des poids très faibles de matières contenant la ou les substances actives, les proportions ci-dessous de nickel et de cobalt :

Préparations	Prises d'essai en		Proportions en millièmes de milligr. pour 100 unités	
	unités cliniques	matières organiques	Ni	Co
Commerciale en solution.........	400	382mgr	33	15
— en poudre..........	400	313	31	17
Faite au laboratoire............	100	250	10	32
Du Département nationale d'Hygiène de Buenos-Ayres.........	200	33,5	3	42

Si l'on rapporte au kilogramme de matières organiques les chiffres des deux dernières colonnes on trouve que les préparations d'insulines peuvent contenir des centaines de fois plus de nickel et de cobalt que les glandes d'où elles ont été extraites.

La question se pose à présent de savoir si le nickel et le cobalt interviennent dans l'action remarquable de l'insuline. On trouvera dans une autre publication les résultats que nous avons obtenus en cherchant la réponse à cette importante question (1).

N° 164. — La détermination des duretés des eaux industrielles par alcalimétrie; par Constantin BELCOT.

(26.2.1926.)

Pour déterminer les duretés des eaux, on emploi de préférence, dans l'industrie des méthodes rapides.

On sait que les méthodes les plus employées sont celles qui utilisent les solutions de savon. On emploie fréquemment celle de

(1) Voir, notamment, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, t. **182**, p. 1504; t. **183**, p. 5 et 259.

Clarck et celle de Boutron et Boudet, mais pour pouvoir obtenir des approximations suffisantes on doit suivre rigoureusement les règles que ces méthodes indiquent.

C'est avec raison que M. V. Crasu (1) dit que ces restrictions sont des inconvénients et il indique une modification; de cette manière, le titrage devient une opération facile et précise, même pour un opérateur peu exercé.

Depuis plusieurs années nous recommandons dans notre Institut les méthodes alcalimétriques de Wartha Pfeifer (2) (et la modification de Lunge) (3) et la méthode de Treadwell (4).

Ainsi nous pouvons déterminer, en l'absence des bicarbonates et des carbonates alcalins, la dureté temporaire, la dureté totale et la dureté permanente :

Nous pouvons déterminer la dureté permanente :

1° Par différence.

2° Par titrage direct.

Mais les résultats ne sont pas toujours concordants. Nous avons essayé de déterminer la cause et nous sommes arrivé à la conclusion suivante :

Les différences sont dues à la solubilité partielle du carbonate de magnésium.

On sait que le carbonate de potassium ou celui de sodium donne, dans les solutions neutres des sels de magnésium, un précipité blanc de carbonate basique de magnésium : $4CO^3Mg + Mg(OH)^2 + xH^2O$.

La teneur en CO^3Mg et $Mg(OH)^2$ peut d'ailleurs varier légèrement, suivant les conditions de la préparation (5).

L'ébullition empêche l'hydrolyse, en chassant le bioxyde de carbone, et favorise la précipitation; par contre, les sels d'ammonium peuvent empêcher cette précipitation.

La solubilité du carbonate de magnésium est d'environ $0^{gr},1$ dans 100 gr. d'eau froide; donc, en supposant qu'une eau contienne $0^{gr},1$ CO^3Mg dans 100 cc., nous devons employer pour la neutralisation, 25 cc. solution $n/10$ d'acide chlorhydrique.

Par conséquent, le carbonate de magnésium a une influence sur la détermination des bicarbonates (dureté temporaire); la méthode est même applicable en présence de grandes quantités.

Soit :

T = Dureté totale.
t = — temporelle réelle.
t_1 = — — déterminé.

(1) *Bulletin de chimie de la Société roumaine des Sciences*, t. 26, 1923, p. 39.
(2) *Zeit. ang. Chem.*, 1902 t. 15, p. 9 et 198.
(3) ZUNGE-BERL, *Chemisch-technische Untersuchungs methoden* [7], 1921, t. 1, p. 469.
(4) *Analyse quantitative*, 1920, p. 528.
(5) FRÉSÉNIUS, 1922, t. 1, p. 142.

p = Dureté permanente réelle.
p_1 = — — déterminé par différence.
p_2 = — — — par la méthode Treadwell.
m = Quantité en grammes de CO^3Mg dissoute.
(Les duretés exprimés en degrés allemands).

1° Nous pouvons déterminer T avec une exactitude suffisante par la méthode de Lunge, parce que le magnésium est précipité presque complètement à chaud, par NaOH et en plus une partie est transformée en MgO insoluble, par $Ca(OH)^2$ formé.

2° $t_1 > t$, à cause du CO^3Mg; le maximum de la différence :

25 cc. HCl $n/10$, pour 100 cc. d'eau

Le nombre de cc. HCl$n/10$ employés pour le magnésium est :

$$\frac{1000 \, . \, m}{4,2}$$

3° Nous avons ainsi :

$$T - t_1 = p_1 , \qquad \text{donc } p > p_1$$

$$p = 2,8 \left[n. \text{ cc.} \left(\text{NaOH} \frac{n}{10} + CO^3Na^2 \frac{n}{10} \right) \right] - \left[n' \text{cc. HCl} \frac{n}{10} - \frac{1000m}{4,2} \right]$$

4° Pour précipiter le magnésium, d'après Treadwell. on ajoute du CO^3Na^2; mais dans la liqueur filtrée on titre aussi une quantité de CO^3Mg; donc :

$$p_2 < p$$

Nous avons :

$$p = p_2 + 1,4,2,8 \left[25 \text{ cc. } \frac{n}{10} - \left(\frac{1000\,m}{4,2} + \frac{1000\,m_1}{7,25} \right) \right]$$

C'est-à-dire l'exactitude de la méthode de Treadwell est inversement proportionnelle avec la quantité de carbonate et bicarbonate de magnésium.

p_1-p_2 représente CO^3Mg et $(CO^3H)^2Mg$ (dans une proportion moindre que 0,1 0/0).

Nous observons en passant, que même la dureté permanente déterminée hydrotrimétriquement n'est pas tout à fait exacte, car, après l'ébullition, on a encore dans la solution du CO^3Mg, provenant du $(CO^3H)^2Mg$.

De même nous avons aussi une erreur pour T due à l'alcalinité du verre; on doit donc en déterminer la correction par un essai à blanc.

Evidemment, en présence des sels de fer, nous devons les précipiter préalablement par NH^3, filtrer, évaporer à siccité, chasser les sels d'ammonium et puis opérer comme d'habitude.

Nous pouvons résoudre aussi le problème suivant.

Composition (100 cc. d'eau)		Calculé	Trouvé	Duretées	
I					
$(CO^3H)^2Ca$....	0gr,3180.....	0gr,1700 Ca	0gr,1703 Ca	Temporaire	11,0 degrés allem.
$CaCl^2.6H^2O$..	0,4998.....	0,2380 CaO	par titrage		
			avec MnO^4K	Totale......................	235,0 — —
—	—	—	—	Permanente. { par différence.	224,0 — —
				Permanente. { Treadwell....	223,5 — —
II					
$(CO^3H)^2Ca$ ...	0,3180.....	0,2380 CaO	0gr,1703 Ca	Temporaire	11,0 — —
$CaCl^2.6H^2O$..	0,4998.....			Totale	278,2 — —
$SO^4Mg.7H^2O$.	0,2465.....	0,0400 MgO	0,0182 MgO	Permanente. { par différence.	267,2 — —
				Permanente. { Treadwell....	242,4 — —
III					
CO^3HNa......	0,2940.....	—	0,0345 Ca	On emploie (1)..............	35 cc. HCl $n/10$
$SO^4Ca.2H^2O$.	0,1500.....	—	0,0483 CaO	Duretée totale	48,3 degrés allem.
—	—	—	—	— perman. Treadwell..	48,5 — —
IV					
CO^3HNa......	0,2940.....	—	—	On emploie (1)..............	58cc,9 HCl $n/10$
CO^3Na^2......	—	—	—	Duretée totale..............	81,12 degrés allem.
$(CO^3H)^2Ca$....	0,3180.....	—	—	— perm. (Treadwell)...	1,4 degré —
$SO^4Mg.7H^2O$.	0,2465.....	—	—		

(1) C'est-à-dire l'alcalinité totale.

Soit une eau qui contienne :

M	grammes de	bicarbonates de calcium et magnésium
M_1	—	SO^4Ca, $CaCl^2$ SO^4Mg
M_2	—	CO^3Mg
M_3	—	CO^3Na^2

Nous pouvons déterminer par titrage :

1° L'*alcalinité* totale $(M + M_2 + M_3)$.

2° L'*alcalinité* permanente $(M_2 + M_3)$ (méthode Gigli).

3° Par différence M (c'est-à-dire la dureté temporaire).

4° La dureté totale $M + M_1 + M_2$.

5° Par différence $M_2 + M_3$, c'est-à-dire la dureté permanente et le CO^3Mg.

Dans ce cas nous pouvons déterminer la dureté permanente en neutralisant l'alcalinité par de l'HCl et puis en opérant comme d'habitude.

6° $M_1 + M_2 + M_3$.

7° Par différence, M_3, c'est-à-dire CO^3Na^2.

(Où s'il y en a, aussi le bicarbonate alcalin. Nous pouvons aussi, par la méthode de Winkler (1) déterminer la quantité de carbonate et de bicarbonate alcalin.)

Nous avons indiqué le cas général, mais il va de soi que la présence des sels de calcium, dans une certaine limite, exclue la présence de carbonates alcalins.

Enfin, quand une eau contient :

Bicarbonates alcalins-terreux
Bicarbonates alcalins
Sulfate et chlorure de magnésium
Carbonate de soude

1° On obtient par titrage les bicarbonates + CO^3Na^2.

2° En déterminant la dureté totale, le magnésium total et le calcium des bicarbonates.

3° Pour déterminer la dureté permanente il faut faire bouillir d'abord, pour précipiter le bicarbonate de calcium (qui réagit aussi avec le CO^3Na^2); puis on neutralise les bicarbonates alcalins avec de l'HCl et enfin on détermine la dureté permanente.

Voilà quelques données expérimentales :

(Institut de Chimie industrielle de l'Université de Bucarest.

(1) TREADWELL, 1920, t. 2, p. 524.

NOTICE

SUR LES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

Louis-Jacques SIMON

(29 Décembre 1867 — 3 Décembre 1925)

Par M. Ch. MAUGUIN,

Professeur à la Sorbonne.

L.-J. Simon est le maître à qui je dois le plus. J'ai eu la bonne fortune de profiter de l'enseignement pénétré de sa forte personnalité qu'il donnait aux élèves de l'Ecole Normale de Saint-Cloud; c'est grâce à son appui et à ses conseils quotidiens que j'ai pu mener à bien la préparation de ma thèse de Doctorat. Mais il fut pour moi beaucoup plus encore, ami véritable dont l'affection infiniment précieuse sut à l'occasion se transformer en un dévouement actif et efficace. C'est avec une piété presque filiale que j'ai relu tous ses mémoires scientifiques, depuis ceux qu'il publia comme jeune préparateur à l'Ecole Normale supérieure, jusqu'à la note qui parut quelques jours après sa mort. J'ai tenté, comme témoignage de mon affectueuse reconnaissance, de mettre en relief les principaux points de son œuvre, avec l'espoir que les chimistes voudront bien lui rendre l'hommage auquel lui donnaient droit son ardeur à la recherche et son talent que les pouvoirs publics mirent si longtemps à récompenser.

* * *

A l'époque où L.-J. Simon débuta au laboratoire (1891), la stéréochimie de l'azote passionnait les chercheurs. Chargé des analyses concernant cette question pour le *Bulletin* de la Société chimique, il eut à faire de nombreuses lectures qui décidèrent de l'orientation de ses premiers travaux. Son but était de rechercher si l'isomérie stéréochimique rencontrée chez les oximes et les phénylhydrazones :

$$\begin{array}{c} R_1\text{-}C\text{-}R_2 \\ \| \\ NOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} R_1\text{-}C\text{-}R_2 \\ \| \\ N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

ne se retrouverait pas dans toutes les combinaisons du type :

$$\begin{array}{c} R_1\text{-}C\text{-}R_2 \\ \| \\ NR \end{array}$$

en particulier chez celles qui résultent de la condensation d'une cétone dissymétrique R_1COR_2 avec une amine RNH^2.

Pensant que l'isomérie aurait d'autant plus de chances de se manifester que les groupes R_1 et R_2 seraient plus différents, il choisit comme cétones dissymétriques les acides pyruvique et phénylglyoxylique CH^3COCO^2H, $C^6H^5COCO^2H$ et leurs éthers qu'il soumit à l'action de l'aniline et de ses homologues.

C'est seulement avec l'acide phénylglyoxylique qu'il obtint le dérivé anilé cherché. En solution aqueuse l'aniline s'additionne à l'acide pour donner le sel $C^6H^5CO^2NH^3C^6H^5$ qui se transforme dans les solvants organiques en l'acide anilé $\begin{array}{l} C^6H^5C\text{-}CO^2H \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;N\text{-}C^6H^5 \end{array}$. Mais ce corps est toujours seul, sans trace d'aucun isomère.

Avec l'acide pyruvique la réaction suit un autre cours; les produits de condensation que L.-J. Simon prit un moment pour les dérivés anilés ont une constitution plus compliquée qu'il ne put élucider qu'après de longs efforts.

Acides α-cétoniques, ou α-aldéhydiques.

Sur le point précis de la recherche des isomères stéréochimiques, son premier travail donnait un résultat négatif. Mais le jeune chimiste avait pris contact avec un groupe de corps qui l'intéressèrent au plus haut point et devaient être le centre de ses réflexions pendant de nombreuses années : *les acides α-cétoniques*. C'est un des mérites de L.-J. Simon d'avoir insisté sur l'intérêt considérable que devait présenter l'étude de ces substances, l'*acide pyruvique* en particulier dont il fut l'un des premiers à pressentir le rôle fondamental dans les dégradations et synthèses biochimiques. Ses élèves ont certainement gardé le souvenir vivant de ses causeries d'une conviction profonde sur ce sujet qui lui tenait à cœur. Les recherches récentes des physiologistes ont montré jusqu'à quel point il avait vu juste.

L'acide pyruvique résulte de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique en présence de bisulfate de potassium. Il étudia avec soin l'opération et précisa les conditions pour obtenir avec un bon rendement un produit d'un haut degré de pureté qu'il fut le premier à atteindre [1] [11]. Il montra comment on peut parvenir aux éthers pyruviques par éthérification directe sans agent de condensation [2, 9, 11]. Cette formation si facile à réaliser a été utilisée par Rouveault pour caractériser les alcools au moyens de leurs éthers pyruviques ou plutôt de la semi-carbazone de ces éthers.

Parmi les produits secondaires dans la préparation de l'acide

pyruvique, il isola à côté de l'acide pyrotartrique

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH^2\text{-}CO^2H \end{array}$$

déjà connu une petite quantité d'un acide nouveau très curieux $C^7H^8O^3$ dont le sel ferrique $(C^7H^7O^3)^3Fe,2H^2O$ en cristaux rouge foncé peut être utilisé comme indicateur dans les mesures acidimétriques, présentant deux virages qui correspondent respectivement à ceux de la phtaléine et de l'hélianthine [17, 18, 27]. Il l'appela acide *isopyrotritarique* pour rappeler son isomérie avec l'acide *pyrotritarique* ou diméthylfurfurane-carbonique autre produit de décomposition de l'acide tartrique. Malheureusement il en eut toujours trop peu pour pouvoir en établir la constitution (peut-être pseudo-acide du groupe des céto-lactones non saturées).

Il est revenu beaucoup plus tard (1922-1924) sur l'étude des modes de production de l'acide pyruvique s'attachant cette fois à ceux qui peuvent présenter un intérêt biologique : oxydation des éthers lactiques ou de l'alanine par l'air, glycolyse [91, 104, 106, 111, 122, 123, 124].

L'acide *oxalacétique* $CO^2HCH^2COCO^2H$ qui participe à la fois des propriétés de l'acide pyruvique et de l'éther acétylacétique retint longtemps aussi son attention. On verra plus loin les synthèses auxquelles il l'utilisa. L'éther oxalacétique est un produit commercial dont il étudia l'altération spontanée [37]. La saponification alcaline n'avait pas permis d'en retirer l'acide correspondant. Il montra qu'on pouvait y parvenir au moyen d'acide chlorhydrique concentré et froid ; le rendement est excellent; l'acide oxalacétique devint un produit abordable [31, 60].

Enfin, ayant eu besoin de *glyoxylate d'éthyle* pour généraliser certains résultats obtenus dans le groupe des uréides, il mit au point avec la collaboration de G. Chavanne une préparation de cet éther par réduction électrolytique de l'oxalate d'éthyle [45, 49].

Synthèse des cycles azotés.

Pendant une quinzaine d'années, l'activité de L.-J. Simon fut presque uniquement consacrée à l'étude de l'action des corps renfermant des groupes NH^2 (ammoniaque, amines primaires, méthane, urée) sur les acides α-cétoniques ou le glyoxylate d'éthyle dont il vient d'être question, ce qui lui permit d'éclaircir le mécanisme de la synthèse des cycles azotés dans le groupe de la cétopyrrolidone :

$$\begin{array}{ccc} OC & \text{——} & CH^2 \\ | & & | \\ OC & & CH^2 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & NH & \end{array}$$

et dans les groupes de la quinoléine ou de la naphtoquinoléine, et le conduisit à des résultats intéressants concernant les uréides.

1. — *Amines aromatiques et acide pyruvique.*

Les amines aromatiques se combinent molécule à molécule à l'acide pyruvique sans l'intervention d'aucun agent condensant. Avec la toluidine par exemple on obtient un produit que L.-J. Simon avait pris d'abord [5, 8, 11] pour l'acide toluilpyruvique :

$$\begin{array}{l} CH^3C\text{—}CO^2H \\ \quad \| \\ \quad NC^7H^7 \end{array}$$

Mais une étude plus approfondie avec la collaboration de Ch. Boulin [55] révéla une structure :

$$\begin{array}{ccccc} & CO^2H & & & \\ & | & & & \\ CH^3\text{-} & C & \text{——}CH^2\text{——} & COH\text{—}CO^2H & \\ & | & & | & \\ & NHC^7H^7 & & NHC^7H^7 & \end{array}$$

résultant d'une sorte d'aldolisation de l'ac. pyruvique.

Sous l'action de l'eau bouillante ce produit se transforme en un mélange des deux composés suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{(noyau quinoléine : } CO^2H,\ CH^3,\ CH^3,\ N) & \qquad \begin{array}{l} C^7H^7\text{—}NH\text{—}C(OH)\text{—}CH^2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ CO \qquad CH\text{—}CH^3 \\ \qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\quad N\text{—}C^7H^7 \end{array} \end{array}$$

le premier ayant le noyau de la quinoléine, le second le noyau de la cétopyrrolidone.

Avec le *pyruvate d'éthyle* [56], la réaction suit une marche qui n'est pas exactement parallèle à la précédente mais fournit encore des substances du groupe de la quinoléine, et du groupe de la cétopyrrolidone.

2. — *Éther oxalacétique, amines et aldéhydes.*

L.-J. Simon et son élève A. Conduché ont montré que l'éther oxalacétique se condense avec les aldéhydes en présence d'ammoniaque ou d'une amine primaire pour donner naissance à un dérivé de la cétopyrrolidone [36, 38, 52]. Le schéma de la réaction est le suivant :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ CO^2C^2H^5\text{-}C\text{————}CO \\ \qquad\qquad \boxed{H} \qquad\quad | \\ R_1\text{-}CH \ \boxed{O} \qquad CO\text{-}\boxed{OC^2H^5} \\ \qquad\qquad \boxed{H} \qquad \boxed{H} \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\quad NR_2 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{-}CO \\ \qquad\qquad | \\ \quad R_1\text{-}CH \quad CO \\ \qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\quad NR_2 \end{array}$$

Elle a été étendue à un grand nombre d'aldéhydes (ald. acétique, benzoïque, salicylique, anisique, *m*-nitrobenzoïque, vanilline, pipéronal, furfurol) et d'amines (ammoniaque, méthylamine, allylamine, benzylamine, aniline, *p*-toluidine).

Avec la β-naphtylamine et la benzaldéhyde, la réaction suit un autre cours [39, 47, 48, 54]. On obtient d'abord un produit d'addition de l'éther oxalacétique et de la benzylidène-naphtylamine :

$$\begin{array}{c} CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ C^{10}H^7\text{-}NH\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

d'où l'on passe par l'action de SO^4H^2 puis de CrO^3 aux molécules :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} C(CO^2C^2H^5) = C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ NH \text{---} CHC^6H^5 \end{cases} \qquad C^{10}H^6 \begin{cases} C(CO^2C^2H^5) = C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ N = C\text{-}C^6H^5 \end{cases}$$

réalisant ainsi une synthèse d'un noyau naphtoquinoléique.

J'ai personnellement collaboré à l'étude de ces produits qui a été soigneusement approfondie.

Ces travaux ont conduit L.-J. Simon à une vue d'ensemble sur le mécanisme des cycles azotés qu'il a exposée dans plusieurs notes à l'Académie des Sciences [50, 51, 55, 56].

Recherches sur les uréides.

Le principal mérite de L.-J. Simon dans ses études sur les uréides est d'avoir attiré l'attention sur les précautions minutieuses avec lesquelles il faut conduire l'expérimentation si l'on veut saisir toutes les nuances délicates des synthèses et dégradations de ces substances si importantes pour le biologiste. Ses recherches ont surtout porté sur les produits de condensation de l'uréthane ou de l'urée avec l'acide pyruvique ou ses éthers, et avec le glyoxylate d'éthyle.

1° *Uréthane*. — L'uréthane se combine à l'*acide* pyruvique sans agent de condensation pour donner l'acide diuréthane-pyruvique [24, 23, 46] ; la réaction est réversible et rappelle exactement celle qu'on observe dans le cas d'un acide et d'un alcool :

$$CH^3COCO^2H + 2\,NH^2CO^2C^2H^5 \rightleftarrows H^2O + CH^3\text{---}C(NH\text{-}CO^2C^2H^5)(NH\text{-}CO^2C^2H^5)\text{---}CO^2H$$

On peut aussi combiner l'uréthane au pyruvate et au glyoxylate d'éthyle, mais il faut cette fois faire intervenir un agent de condensation, HCl par exemple. *Corrélativement* les éthers diuré-

thane-pyruvique et diuréthane-glyoxylique sont stables au sein de l'eau pure, décomposés seulement par l'eau acidulée.

Les sels de potassium des acides diuréthane-pyruvique et diuréthane-glyoxylique sont stables au sein de l'eau pure. *Corrélativement* on ne peut condenser directement l'uréthaue au pyruvate ou au glyoxylate de potassium [44].

2° *Urée.* — L'urée se condense directement à l'acide pyruvique pour donner l'acide homoallantoïque [25].

$$CH^3—C—CO^2H$$
$$/ \quad \backslash$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

A froid celui-ci est décomposé par l'eau en ses constituants. A chaud le corps se déshydrate donnant l'homoallantoïne (pyvurile) ;

$$CH^3—C—CO\diagdown$$
$$/ \quad \backslash \qquad \rangle NH$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\diagup$$

L'urée se condense également au glyoxylate d'éthyle ou au pyruvate d'éthyle pour donner les éthers allantoïques et homo-allantoïques [34, 46].

$$CH\text{-}CO^2C^2H^5$$
$$/ \quad \backslash$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

$$CH^3—C—CO^2C^2H^5$$
$$/ \quad \backslash$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Avec l'éther pyruvique la condensation est directe et le corps formé est décomposé par l'eau; l'éther glyoxylique n'agit qu'en présence d'un agent de condensation; mais le produit de la réaction est stable dans l'eau.

L'ammoniaque ou la potasse transforment ces éthers en allantoïne et homoallantoïne :

$$CH—CO\diagdown$$
$$/ \quad \backslash \qquad \rangle NH$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\diagup$$

$$CH^3—C—CO\diagdown$$
$$/ \quad \backslash \qquad \rangle NH$$
$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH \qquad NH\text{-}CO\diagup$$

3° L'action de la potasse sur l'allantoïne est particulièrement intéressante [35]. Il se forme d'abord l'allantoïne potassée :

$$NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH\text{-}CO\diagdown$$
$$| \qquad \rangle NK$$
$$NH\text{-}CO\diagup$$

de la solution récemment préparée on peut précipiter l'allantoïne soit par un acide fort comme SO^4H^2 soit par un acide faible comme CH^3CO^2H.

Après un certain temps, d'autant plus court que la solution est plus concentrée ou a été portée à une température plus élevée,

l'allantoïne potassée est transformée en allantoate de potassium :

$$\begin{array}{l} NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH\text{-}CO^2K \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH\text{-}CO\text{-}NH^2 \end{array}$$

L'acide allantoïque n'est pas précipité par l'acide acétique, mais peut l'être à froid par SO^4H^2. Si la température s'élève, l'acide allantoïque est décomposé en acide glyoxylique et urée. *On suit ainsi jusqu'à son terme ultime la dislocation de l'acide urique d'où l'allantoïne provient par oxydation.*

4° Les uréides pyruviques traités par HCl concentré se dissocient en régénérant une partie de l'acide pyruvique d'où ils proviennent et donnent le triuréide dipyruvique de Grimaux [30] :

$$CO\begin{array}{l} \diagup NH\text{-}C\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C\text{—}NH \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \diagdown NH\text{-}CO \qquad\qquad\quad CO\text{-}NH \diagup \end{array} CO$$

RECHERCHES DANS LE GROUPE DES SUCRES.

On est redevable à L.-J. Simon d'articles d'une présentation remarquable sur les sucres [4, 10, 22], notamment celui qui figure sous le titre « glucoses » dans le dictionnaire de Würtz. Ces substances l'ont toujours vivement intéressé; il a d'ailleurs apporté à leur étude sa contribution personnelle, savoir :

1° Une observation concernant la *multirotation des dérivés du glucose* [21] qui peut s'énoncer ainsi : à chaque variété présentant la multirotation dans un sens doit en correspondre une autre qui présente la multirotation en sens opposé, les deux variétés étant les stéréoisomères prévus par la formule oxydique de Colley-Tollens. Il put vérifier la justesse de cette prévision avec la collaboration de H. Bénard sur l'exemple des phénylhydrazones du glucose [23].

2° L'extension aux acides-alcools dérivés des sucres de la méthode de décomposition pyrogénée en présence de bisulfate de potassium déjà appliquée à l'ac. pyruvique (voir plus haut).

Avec l'acide mucique il obtint ainsi à côté de l'acide pyromucique ou furfurane-carbonique un isomère l'acide *isopyromucique* colorant fortement le chlorure ferrique en vert [16]. Cet acide a fait l'objet de la thèse de Doctorat de son élève G. Chavanne qui lui reconnut la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} CH{=}CH\text{-}CH{=}COH\text{-}CO \\ |\underline{\qquad\qquad O \qquad\qquad}| \end{array}$$

pseudo-acide, céto-lactone non saturée dérivant de la lactone arabonique par perte de deux molécules d'eau :

$$\begin{array}{l} HC\text{-}\boxed{H}\boxed{\text{-}CH}\boxed{OH}\text{—}CH\boxed{OH}\boxed{\text{-}C}\boxed{H}OH\text{—}CO \\ |\underline{\qquad\qquad\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad\qquad}| \end{array}$$

Le même traitement appliqué à l'acide rhamnonique donne l'acide méthylisopyromucique [97, avec la collaboration de Guillaumin] :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}CO$$
(cycle fermé par O entre CH et CO)

Ces réactions fournissent une méthode de diagnose intéressante des acides dérivés des sucres : on chauffe $0^{gr},2$ de l'acide avec SO^4KH ; on obtient quelques gouttelettes qui se colorent ou non par $FeCl^3$; la coloration indique qu'on avait un biacide d'un hexose, ou un monoacide d'un pentose ou d'un méthylpentose.

3° Une étude de la lactone *l*-arabonique et de sa transformation en lactone *l*-ribonique [120 avec la collaboration de Hasenfratz].

4° Une étude de l'acide tétracétylmucique [121, avec la collaboration de Guillaumin].

Chimie analytique.

Réactions colorées. — L.-J. Simon avait un goût très vif que se rappellent tous ses élèves pour les belles réactions colorées susceptibles d'être utilisées pour la spécification des substances chimiques. Voici quelques-unes de celles qu'il a proposées :

Ac. pyruvique (bleu avec nitroprussiate de sodium et ammoniaque) [12, 31], ald. éthylique (bleu avec nitroprussiate de sodium et diméthylamine) [43], hydroxylamine (rouge carmin avec nitroprussiate de sodium et potasse [32], ac. phénylglyoxylique (vert foncé avec solution sulfurique d'acénaphtène) [11], diphényluréthane (rouge foncé avec solution sulfurique d'acénaphtène) [11 p. 511], glyoxylate d'éthyle (rouge avec ammoniaque aqueuse) [45], éther oxalacétique de préparation ancienne ou après traitement par $ZnCl^2$ (violet avec alcali à chaud) [37], dérivés des α-cétopyrrolidones obtenus avec l'éther oxalacétique (bleu avec acide sulfurique glacial [36].

Dosage de l'hydroxylamine. — On lui doit une méthode de dosage volumétrique de l'hydroxylamine soigneusement étudiée [29, 40, 41, 42] fondée sur les observations suivantes. L'oxalate d'hydroxylamine réduit le permanganate de potassium à froid, sans addition d'acide ; l'hydroxylamine intervient seule dans cette phase de la réaction à raison de 1 molécule NH^2OH pour 4 molécules MnO^4K ; si on ajoute alors de l'acide sulfurique, une nouvelle quantité de permanganate est réduite par l'acide oxalique. Les quantités de permanganate réduites par les autres sels d'hydroxylamine (sulfate, chlorure, nitrate, phosphate, arséniate) ne sont pas constantes. Mais on est ramené au cas précédent si l'on ajoute un excès d'oxalate disodique. Cette méthode de dosage permet une approximation du centième.

Neutralisation d'ac. tartrique ou phosphorique en présence de chlorures métalliques. [93, 95, 98]. — Entre le phosphate monosodique PO^4NaH^2 neutre à l'hélianthine, et le phosphate disodique PO^4Na^2H neutre à la phtaléine s'étend une zone de neutralité aux

deux réactifs : le mélange des deux sels n'est ni suffisamment acide pour colorer l'hélianthine en rose, ni suffisamment basique pour faire virer au rose la phtaléine.

Il garde sa double neutralité quand on ajoute de petites quantités d'acide ou de base et peut ainsi jouer un rôle de protecteur des diastases en s'opposant aux variations brusques d'acidité ou d'alcalinité. C'est ce que Fernbach et Hubert ont appelé l'effet *tampon*.

Le même effet se retrouve dans le mélange de tartrate monopotassique neutre à l'hélianthine, et de tartrate bipotassique neutre à la phtaléine.

L. J. Simon avec la collaboration de L. Zivy ont montré que cet effet tampon est modifié par l'addition de chlorure de calcium de façons en quelque sorte opposées selon qu'il s'agit des tartrates ou des phosphates. Dans le cas des tartrates, la zone se rétrécit; elle peut être complètement supprimée par une addition suffisante de $CaCl^2$. Dans le cas des phosphates, la zone neutre est augmentée; elle peut être doublée si l'on ajoute assez de chlorure de calcium. Si l'on opère avec des mélanges équimoléculaires d'acide phosphorique et d'acide tartrique, il s'établit une compensation entre les effets du chlorure de calcium ; la zone neutre garde une étendue pratiquement invariable; l'effet tampon n'est plus modifié.

A la suite de ces observations L. J. Simon pose les questions « suivantes : « Faut-il attribuer à ces actions modificatrices une « part de l'influence des métaux sur le régime d'action des dias- « tases? Dans l'affirmative, faut-il distinguer radicalement, ou au « contraire confondre dans certains cas particuliers ce mode d'ac- « tion des métaux et celui d'ordre catalytique que l'on caractérise « par le nom de coferment que M. Gabriel Bertrand a introduit « dans la Science ? »

Chimie de guerre.

De 1915 à 1919, L. J. Simon groupa autour de lui, au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale, une petite phalange de collaborateurs, pris surtout parmi ses anciens élèves de l'Ecole Normale supérieure ou de l'Ecole Normale de Saint-Cloud. J'eus l'honneur de faire partie de cette équipe de travailleurs qui se donna avec ardeur aux recherches de chimie intéressant la défense nationale. Si nous pûmes rendre quelque service au pays, le mérite en revient surtout à notre maître qui, par sa volonté et son talent d'organisateur, fut notre véritable animateur.

Quelques-uns des résultats obtenus ont été publiés par la suite [61 à 88] :

Préparation et étude de produits agressifs : gaz phosgène, chlorure de cyanogène, sulfate diméthylique et ses dérivés tels que le chlorosulfonate de méthyle, oxyde et chlorure de méthyle, sulfure d'éthyle dichloré (ypérite).

Mise au point d'une méthode nouvelle propre à l'analyse des essences de pétrole fondée surtout sur l'emploi de la température critique de dissolution dans l'aniline [62, 64, 66, 68, 70, 78].

Acide monochloracétique.

C'est dans ce laboratoire de guerre au cours d'expériences dont l'objet était la recherche de produits agressifs dans l'action de l'acide sulfurique sur les carbures chlorés (comparer la préparation de $COCl^2$ à partir de CCl^4 [65]) que G. Chavanne sous la direction de L. J. Simon, découvrit une préparation nouvelle de l'acide monochloracétique [99]. La matière première utilisée est le trichloréthylène sur lequel on fixe les éléments de l'eau.

$$CHCl{=}CCl^2 + 2H^2O = CH^2Cl\text{-}COOH + 2HCl$$

L'hydratation se fait par SO^4H^2 à 90-93 0/0 à 160-180°.

L'opération dont le rendement atteint 90 0/0 ou plus du rendement théorique a pris rapidement une place importante dans l'industrie.

* * *

La nomination de L. J Simon au *Museum d'Histoire Naturelle* (1er décembre 1919) dans la *Chaire de Chimie appliquée aux corps organisés*, fut pour lui l'objet d'un redoublement d'activité. Je ne veux pas parler des efforts qu'il lui fallut dépenser pour mettre en état le laboratoire qui était à reconstruire presque entièrement, trouver les ressources nécessaires, créer l'outillage, et le peupler de travailleurs. Seul, son assistant Hasenfratz, témoin quotidien de ses efforts dont il prit sa large part, sait ce qu'ils furent. Je pense seulement aux nombreux travaux qui furent exécutés dans ce Laboratoire pendant le temps trop court dont il en fut le directeur.

Quelques-uns de ces travaux ont trouvé place dans les paragraphes précédents (acide pyruvique, groupe des sucres, chimie analytique).

Je signalerai sans m'étendre les études qu'il fit avec la collaboration de Frèrejacque sur l'emploi du sulfate diméthylique comme agent de méthylation et de sulfonation [101, 102, 109], sur la méthylation des amines tertiaires et des alcaloïdes par les éthers sulfométhyliques [109], sur l'action du brome sur ces éthers.

Je m'attarderai davantage sur deux ordres de recherches d'une importance particulière : 1° l'oxydation sulfochromique des composés organiques ; 2° les relations entre la viscosité et l'isomorphisme.

Oxydation sulfochromique.

Les travaux de L. J. Simon sur la combustion sulfo-chromique des composés organiques ont fait l'objet de 18 notes aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences [84, 86, 89, 90, 92, 94, 96, 103, 105, 107, 108, 110, 112, 117, 119, 126, 127, 129] (voir aussi 125).

La méthode consiste essentiellement à brûler la matière avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique ou mieux d'acide sulfurique et de *bichromate d'argent* et à mesurer le volume de gaz carbonique dégagé (on peut remplacer la mesure du volume par

une mesure de pression, le gaz étant ramené à un volume constant). Ses conditions d'applicabilité ont été étudiées de façon précise [92, 94, 103, 119].

On peut utiliser le mélange $Cr^2O^7Ag^2$, SO^4H^2 au *dosage simultané du carbone et de l'hydrogène* [92, 103]. La combustion est effectuée axec un poids connu de $Cr^2O^7Ag^2$; le volume de CO^2 dégagé donne la teneur en carbone. On dose ce qui reste de $Cr^2O^7Ag^2$ en l'utilisant à brûler un corps facile à oxyder, SO^4HCH^3 par exemple, qu'on ajoute en excès, et mesurant à nouveau le volume de CO^2 dégagé. On connaît alors la quantité de $Cr^2O^7Ag^2$ qui est intervenue dans la combustion de la matière à analyser et la portion qui a servi à brûler le carbone ; il est facile d'en déduire celle qui a servi à brûler l'hydrogène.

Un point très intéressant dans cette étude est la différence d'oxydabilité d'un grand nombre de composés organiques selon qu'on s'adresse au mélange CrO^3,SO^4H^2 ou au mélange $Cr^2O^7Ag^2$, SO^4H^2.

La combustion par CrO^3 est complète pour les biacides à chaîne linéaire ou leurs éthers méthyliques, pour les dérivés du groupe des sucres qui ne renferment pas de groupement CH^3 lié au carbone de la chaîne; pour les acides aromatiques et les phénols qui ne renferment pas de substitutions méthylées ou éthylées sur le noyau [92].

Le mélange CrO^3,SO^4H^2 ne brûle pas l'acide acétique [89], Les acides homologues de l'acide acétique sont incomplètement brûlés [90]. Il semble que l'oxydation se fait de la manière suivante :

$$RCH^2\text{-}CO^2H \rightarrow RCO\text{-}CO^2H \rightarrow RCO^2H, \ldots$$

les atomes de carbone étant brûlés les uns après les autres, jusqu'au terme acide acétique CH^3CO^2H qui n'est pas brûlé.

On observe une influence très nette de la structure sur le comportement vis-à-vis du mélange CrO^3,SO^4H^2. Ainsi [96] :

{ $C^6H^5CO^2H$, $C^6H^5CO^2CH^3$ sont complètement brûlés,
{ $CH^3C^6H^4CO^2H$, $C^6H^5CH^2CO^2H$ ne sont qu'incomplètement brûlés,

{ C^6H^5OH, $C^6H^5OCH^3$ sont complètement brûlés.
{ $CH^3C^6H^4OH$, $C^6H^5CH^2OH$ ne sont qu'incomplètement brûlés,

{ $CO^2H\text{-}C(=CH^2)\text{-}CH^2CO^2H$ est complètement brûlé.
{ $CO^2H\text{-}C(CH^3)=CHCO^2H$ n'est qu'incomplètement brûlé, le déficit est plus grand avec le dérivé cis qu'avec le dérivé trans (126).

Tous ces corps, ainsi que l'acide acétique et ses homologues sont complètement brûlés par le mélange $Cr^2O^7Ag^2$,SO^4H^2 [89]. Ainsi le bichromate d'argent se révèle comme un oxydant beaucoup plus énergique que l'acide chromique. Cette propriété est spécifique; aucun autre bichromate ne la possède au même degré [89, 117].

D'ailleurs, même avec le bichromate d'argent la combustion n'est pas toujours intégrale. Le comportement des carbures d'hydrogène et des différentes variétés de carbone est extrêmement intéressant.

Les *carbures aromatiques* sont complètement brûlés par $Cr^2O^7Ag^2$, incomplètement par CrO^3 (déficit de CO^2 = 1/3 environ). Les autres carbures d'hydrogène sont incomplètement brûlés même par $Cr^2O^7Ag^2$. Le résidu est d'autant plus grand qu'on envisage des types qui se rapprochent plus des carbures acycliques saturés.

Le *graphite se comporte comme les carbures aromatiques* [107, 108]. Il est complètement brûlé par $Cr^2O^7Ag^2$, incomplètement par CrO^3 avec un déficit de CO^2 d'environ 1/3 (pourtant tout est solubilisé). Cette analogie du graphite et des carbures aromatiques est conforme aux conclusions de l'analyse de la structure au moyen des rayons X qui a révélé dans le graphite l'existence de noyaux hexagonaux identiques aux noyaux aromatiques.

Le charbon de sucre, le charbon de bois, le charbon de cornue, le coke, l'anthracite sont très peu attaqués par $Cr^2O^7Ag^2$. Le diamant reste inaltéré.

Les particularités observées dans l'oxydation de la *houille* [110, 112] par le mélange CrO^3, SO^4H^2 ou par le mélange $Cr^2O^7Ag^2, SO^4H^2$ peuvent s'interpréter comme suit : la houille renferme deux constituants A et B, contenant respectivement 84 0/0 et 16 0/0 du carbone présent.

Le constituant A dont la gazéification commence à température relativement basse se comporte vis-à-vis des oxydants chromiques à la manière des carbures aromatiques : gazéification complète avec $Cr^2O^7Ag^2$, partielle (9/10 environ) avec CrO^3.

Le constituant B se comporte comme le coke; sa gazéification ne se produit qu'aux environs de 100°; elle est toujours incomplète.

Viscosité, neutralisation et isomorphisme.

Je terminerai cet exposé des travaux de L. J. Simon par un court résumé des recherches qu'il avait entreprises depuis 1923, ayant pour objet de suivre par des mesures de viscosité la neutralisation des acides par les bases. Ces recherches inachevées l'ont conduit à la découverte de relations remarquables entre l'isomorphisme des sels et la viscosité de leurs solutions. Il considérait ces relations comme très importantes pour le chimiste aussi bien que pour le cristallographe et m'en entretenait encore quelques jours avant sa mort. Sa dernière communication à l'Académie des Sciences leur est consacrée.

Si l'on trace la courbe donnant la viscosité de mélanges en proportions variables d'une solution acide et d'une solution basique de même titre (abscisse : le point I du segment AB tel que :

$$\frac{AI}{BI} = \frac{\text{vol. de la solution basique}}{\text{vol. de la solution acide}}$$

ordonnée : le coefficient de viscosité) (109), on peut faire les observations suivantes :

1° *Monoacides :* NO^3H, ClO^3H, BrO^3H (118, 128)

HCO^2H, CH^3CO^2H, CH^2ClCO^2H, CCl^3CO^2H, $C^2H^5CO^2H$ (130)

La neutralisation est mise en évidence de façon très nette : la courbe de viscosité se compose de deux droites qui se coupent au point représentant la viscosité du sel. L'une des droites donne la viscosité des mélanges acide + sel, l'autre la viscosité des mélanges base + sel.

Il n'y a d'exception que pour l'acide acétique. La viscosité d'une solution d'acétate de sodium (ou de potassium) de titre 1/2 est juste la moyenne des viscosités de la solution d'acide de titre 1 et de la solution de soude (ou de potasse) de titre 1 ; le phénomène de la neutralisation n'apparaît par sur le diagramme qui se compose d'une droite unique.

Pour l'acide propionique le phénomène de la neutralisation est très peu marqué. Il est très net au contraire pour les autres acides organiques.

2° *Biacides :*

SO^4H^2. La neutralisation successive des deux fonctions acides est très visible sur la courbe. Dans le cas de la soude, la viscosité est minima pour SO^4NaH ; dans le cas de la potasse, le minimum a lieu pour SO^4K^2 (114).

CrO^3. Les courbes mettent nettement en évidence la formation des chromates CrO^4K^2 ou CrO^4Na^2 et des bichromates $Cr^2O^7K^2$ ou $Cr^2O^7Na^2$ (116).

3° *Triacides* : PO^4H^3, ASO^4H^3 (100).

On observe sur les courbes un minimum très net pour PO^4NaH^2, ASO^4NaH^2, un maximum pour PO^4Na^3, ASO^4Na^3, rien pour PO^4Na^2H ou ASO^4Na^2H.

D'une façon générale les solutions potassiques sont beaucoup moins visqueuses que les solutions sodiques. Certaines solutions potassiques (ClO^3K) sont même moins visqueuses que l'eau pure.

Mais le résultat le plus important obtenu par L. J. Simon résulte de la comparaison de la viscosité des solutions de sels isomorphes :

« En solution aqueuse, de même concentration moléculaire, les « substances isomorphes modifient de la même manière la visco- « sité de l'eau à une température déterminée ». Voici les principaux faits qui appuient cette proposition.

1° Les solutions des sels de KCl, RbCl, NH^4Cl ont des viscosités très voisines ; les solutions de NaCl sont beaucoup plus visqueuses ;

2° Les solutions de phosphate et d'arséniate de sodium (sels isomorphes) ont des viscosités quasi identiques, tandis qu'il y a une grande différence entre les viscosités des solutions de phosphate de sodium et de phosphate de potassium (sels non isomorphes) ;

3° La courbe de viscosité du sulfate de potassium est analogue à celle du sulfate de rubidium ; elle diffère nettement de celle du sulfate de sodium ;

4° Les sels CrO^4Na^2 et SO^4Na^2 isomorphes donnent des solutions de même viscosité. Il en est de même pour les sels CrO^4K^2 et SO^4K^2. Au contraire, en mélangeant en proportions équimoléculaires soude et acide sulfurique, ou bien soude et acide chromique,

on obtient des solutions de viscosités très différentes, parce que les sels qui prennent naissance SO^4NaH, $Cr^2O^7Na^2$ n'ont aucune analogie ;

5° Les solutions d'acétate de potassium, d'acétate d'ammonium ont des viscosités analogues différentes de celle des solutions d'acétate de sodium qui se rapproche de la viscosité des solutions d'acétates alcalino-terreux. Les solutions d'acétate de lithium ont leur viscosité voisine de celles des solutions d'acétates de calcium et de strontium.

Il serait désirable qu'un des élèves de L. J. Simon poursuivît ces recherches inachevées, afin de voir si la corrélation entre l'aptitude de deux sels à syncristalliser, et le fait de donner des solutions de même viscosité est tout à fait générale, et d'expliciter si possible les raisons profondes de cette corrélation.

* * *

Cette revue des travaux, impressionnants par leur nombre et leur qualité, sortis du laboratoire de Chimie du Museum pendant le temps trop court où L. J. Simon en assuma la direction, ne va pas sans entraîner avec elle un regret plein d'amertume. Nous reconnaissons maintenant combien fut déplorable l'erreur qui laissa si longtemps privé de tout moyen d'action celui dont nous devons admirer aujourd'hui le talent d'organisation et le zèle animateur. Erreur et injustice dont il a beaucoup souffert. La collectivité y a perdu les travaux et découvertes que, placé jeune à la tête d'un laboratoire, il n'eût manqué de faire ou de susciter. Cette perte est d'autant plus sensible que le nombre des hommes de valeur qui se consacrent chez nous à la recherche reste très modéré, et que nous n'avons à négliger aucun effort si nous voulons maintenir la production scientifique du pays à un niveau digne de son passé.

BIBLIOGRAPHIE

CHRONOLOGIQUE.

1893. — 1. Sur quelques dérivés de l'acide pyruvique (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 111-112.

2. Note sur la préparation du pyruvate d'amyle (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 136-137).

3. Sur l'isoconicine et l'azote asymétrique. Réponse à M. Ladenburg (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 949-952).

4. La théorie du carbone asymétrique et les derniers travaux de M. Emile Fischer (*Moniteur scientifique Quesneville*, p. 80 à 106, 187 à 215, 443 à 446, 589 à 608).

1894. — 5. Action des bases aromatiques primaires sur les composés cétoniques dissymétriques (*C. R.*, t. **118**, p. 1342).

1894. — 6. Sur le pouvoir rotatoire du pyruvate et du lactate d'amyle *(Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. 760-767).

1895. — 7. Transformation d'un sel d'aniline en acide auilé *(C. R.*, t. **120**, p. 1174).

8. Action des composés cétoniques dissymétriques sur les amines aromatiques primaires (I). *(Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 334-340).

9. Action des amines aromatiques primaires sur les composés cétoniques dissymétriques (II) *(Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 474-484).

10. Revue des récents travaux sur les matières sucrées *(Moniteur scientifique Quesneville*, p. 241 à 259, p. 332 à 339).

1896. — 11. Action des amines aromatiques primaires sur quelques composés cétoniques dissymétriques *(Ann. Chim. Phys.* (7), t. **9**, p. 433-537). — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1895.

1897. — 12. Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique *(C. R.*, t. **125**, p. 534.

13. Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire *(C. R.*, t. **125**, p. 1105).

1898. — 14. Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine *(C. R.*, t. **126**, p. 483).

15. Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique. Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire. Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine *(Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 294-302).

1900. — 16. Sur l'acide isopyromucique *(C. R.*, t. **130**, p. 255).

17. Sur un nouveau produit pyrogéné de l'acide tartrique *(C. R.*, t. **131**, p. 586).

18. Sur l'acide isopyrotritarique, un nouveau produit pyrogéné de l'acide tartrique *(C. R.*, t. **131**, p. 618).

19. Stéréochimie de l'azote. Les hydrazones stéréo-isomériques du pyruvate d'éthyle *(C. R.*, t. **131**, p. 682).

1901. — 20. Action des acides monohalogénés de la série grasse sur la pyridine et la quinoléine *(C. R.*, t. **132**, p. 418) (avec la collaboration de L. Dubreuil).

21. Sur la constitution du glucose *(C. R.*, t. **132**, p. 487, erratum p. 596).

22. Articles « glucoses », *2e Supp. dictionnaire de Würtz*, t. **4**, p. 727-783.

23. Sur les phénylhydrazones du *d*-glucose et leur multirotation *(C. R.*, t. **132**, p. 564) (avec la collaboration de H. Bénard).

24. Action de l'uréthane sur l'acide pyruvique *(C. R.*, t. **133**, p. 535).

25. Action de l'urée sur l'acide pyruvique. Acide homoallantoïque et pyvurile *(C. R.*, t. **133**, p. 587).

1902. — 26. Sur quelques dérivés de l'éther pyruvilpyruvique *(C. R.*, t. **134**, p. 1063).

1902. — 27. Sur un nouvel indicateur acidimétrique (*C. R.*, t. **135**, p. 437).

28. Sur les dérivés de l'éther pyruvilpyruvique (II). Hydrazones stéréoisomères (*C. R.*, t. **135**, p. 630).

29. Sur une nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'hydroxylamine (*C. R.*, t. **135**, p. 1339).

1903. — 30. Action de l'urée sur l'acide pyruvique (II). Triuréide dipyruvique (*C. R.*, t. **136**, p. 506).

31. Sur l'acide oxalacétique (*C. R.*, t. **137**, p. 855).

32. Nouvelle réaction de l'hydroxylamine (*C. R.*, t. **137**, p. 986).

33. Conférence « sur la catalyse » faite devant la Société chimique de Paris (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**, p. 1 à 20).

1904. — 34. Sur les diuréides : éther homoallantoïque (*C. R.*, t. **138**, p. 372).

35. Sur les uréides glyoxyliques ; allantoïne et acide allantoïque (*C. R.*, t. **138**, p. 425).

36. Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes (*C. R.*, t. **138**, p. 977) (avec la collaboration de A. Conduché).

37. Sur un produit d'altération spontanée de l'éther oxalacétique (*C. R.*, t. **138**, p. 1505).

38. Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique en présence des amines primaires (*C. R.*, t. **139**, p. 211) (avec la collaboration de A. Conduché).

39. Action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes aromatiques en présence de la β-naphtylamine (*C. R.*, t. **139**, p. 297) (avec la collaboration de A. Conduché).

1905. — 40. Action du permanganate de potassium sur les sels d'hydroxylamine (nitrate, phosphate, arséniate) (*C. R.*, t. **140**, p. 659).

41. Sur une méthode de dosage volumétrique de l'hydroxylamine (*C. R.*, t. **140**, p. 724).

42. Action du permanganate de potassium sur les sels d'hydroxylamine (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 418-440).

1906. — 43. Sur un nouveau type de réaction d'équilibre (*C. R.*, t. **142**, p. 790).

44. Influence de la juxtaposition dans une même molécule de la fonction cétonique et de la fonction acide (*C. R.*, t. **142**, p. 892).

45. Réaction caractéristique du glyoxylate d'éthyle. Action de l'ammoniaque sur cet éther et ses dérivés (*C. R.*, t. **142**, p. 930) (avec la collaboration de M. G. Chavanne).

46. Recherches sur les uréides (1er Mémoire) : Action de l'uréthane sur l'acide pyruvique et ses dérivés (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **8**, p. 467-501).

1906. — 47. Synthèses dans le groupe quinoléique : acide phényl-naphto-quinoléine-dicarbonique et ses dérivés (*C. R.*, t. **143**, p. 427) (avec la collaboration de Ch. Mauguin).

48. Synthèses dans le groupe quinoléique : acide dihydro-phényl-naphtoquinoléine-dicarbonique et ses dérivés (*C. R.*, t. **143**, p. 466) (avec la collaboration de Ch. Mauguin).

49. Action des réactifs de la fonction aldéhydique sur le glyoxylate d'éthyle (*C. R.*, t. **143**, p. 904) (avec la collaboration de G. Chavanne).

1907. — 50. Sur le mécanisme de synthèse des dérivés quinoléiques (*C. R.*, t. **144**, p. 138).

51. Sur le mécanisme de la synthèse des dérivés quinoléiques (réaction de Döbner) (*C. R.*, t. **144**, p. 1275) (avec la collaboration de Ch. Mauguin).

52. Action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes en présence de l'ammoniaque et des amines primaires. Nouvelle réaction générale des aldéhydes (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **12**, p. 5-58) (avec la collaboration de A. Conduché).

53. La synthèse du camphre (*Revue du Mois*, t. **4**, p. 560-573).

1908. — 54. Action de l'éther oxalacétique sur la benzylidène-β-naphtylamine. Synthèses dans le groupe naphto-quinoléique (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **13**, p. 361-395) (avec la collaboration de Ch. Mauguin).

55. Sur le mécanisme de synthèse des cycles azotés (*C. R.*, t. **146**, p. 1400).

56. Sur le mécanisme de synthèse des cycles azotés. Action du pyruvate d'éthyle sur la paratoluidine (*C. R.*, t. **147**, p. 125).

1909. — 57. La loi des chaleurs spécifiques (*Revue de l'Enseignement des Sciences*, p. 8-18, p. 119-127, p. 267-276 et p. 319-328, 1909).

58. Le passé et l'avenir de la Chimie organique (*Revue du Mois*, t. **4**, p. 595-627, 1909).

1910. — 59. Sur un livre récent du professeur Ostwald « L'évolution d'une science : la Chimie » (*Revue Scientifique*, 1910 2e sem., t. **48**, p. 3-10).

60. Sur le caractère acide de l'éther oxalacétique (*C. R.*, t. **150**, p. 1760).

1919. — 61. Action de la chaleur sur les méthylsulfates alcalins et alcalino-terreux (*C. R.*, t. **168**, p. 1054) (avec la collaboration de J. Guyot).

62. Températures critiques de dissolution dans l'aniline des principaux carbures d'hydrogène renfermés dans les essences de pétrole (*C. R*, t. **168**, p. 1111) (avec la collaboration de G. Chavanne).

63. Action du sulfate diméthylique sur les sulfates alcalins et alcalino-terreux (*C. R.*, t. **168**, p. 1204) (avec la collaboration de J. Guyot).

1919. — 64. Préparation de quelques hydrocarbures volatils acycliques ou cycliques saturés renfermés dans les essences de pétrole (*C. R.*, t. **168**, p. 1324) (avec la collaboration de G. CHAVANNE).

65. Action de l'acide sulfurique concentré sur le tétrachlorure de carbone (*C. R.*, t. **169**, p. 34) (avec la collaboration de Ch. MAUGUIN).

66. Emploi de la température critique de dissolution (T. C. D.) dans l'aniline à l'analyse sommaire d'une essence de pétrole (*C. R.*, t. **169**, p. 70) (avec la collaboration de G. CHAVANNE).

67. Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide de méthyle (*C. R.*, t. **169**, p. 140) (avec la collaboration de R. LEVAILLANT).

68. Températures critiques de dissolution (T. C. D.) dans l'aniline des mélanges d'hydrocarbures. Application à l'analyse des essences de pétrole (*C. R.*, t. **169**, p. 185) (avec la collaboration de G. CHAVANNE).

69. Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate diméthylique. Préparation du chlorosulfonate de méthyle (*C. R.*, t. **169**, p. 234) (avec la collaboration de R. LEVAILLANT).

70. Sur la composition de quelques essences de pétrole asiatique (*C. R.*, t. **169**, p. 285) (avec la collaboration de G. CHAVANNE).

71. Sur l'évolution du mélange de sulfate diméthylique et de chlorhydrine sulfurique (*C. R.*, t. **169**, p. 338) (avec la collaboration de Ch. BOULIN).

72. Sur la préparation du chlorure de cyanogène par la méthode de Held (*C. R.*, t. **169**, p, 383) (avec la collaboration de Ch. MAUGUIN).

73. Action du sulfate diméthylique et des méthylsulfates alcalins sur les chlorures et bromures alcalins secs (*C. R.*, t. **169**, p. 435) (avec la collaboration de J. GUYOT).

74. Sur le chlorure de cyanogène (*C. R.*, t. **169**, p. 474) (avec la collaboration de Ch. MAUGUIN).

75. Action des hydrates et oxydes métalliques et des carbonates alcalino-terreux sur le sulfate diméthylique (*C. R.*, t. **169**, p. 534) (avec la collaboration de J. GUYOT).

76. Action du chlorure stannique sur le sulfate diméthylique (*C. R.*, t. **169**, p. 618) (avec la collaboration de Ch. BOULIN).

77. Action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique (*C. R.*, t. **169**, p. 655) (avec la collaboration de J. GUYOT).

78. Analyse d'essences allemandes d'aviation (*C. R.*, t. **169**, p. 693) (avec la collaboration de G. CHAVANNE et L. P. CLERC).

1919. — 79. Action de l'anhydride sulfurique et de l'oléum sur l'alcool méthylique. Préparation du sulfate diméthylique (*C. R.*, t. **169**, p. 795) (avec la collaboration de J. GUYOT).

80. Action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle et sur le chlorosulfonate de méthyle (*C. R.*, t. **169**, p. 854) (avec la collaboration de R. LEVAILLANT).

1920. — 81. Sur la préparation et quelques constantes physiques du chlorure de cyanogène (*Ann. Chim.* (9), t. **15**, p. 18-41).

82. Action de l'eau sur le chlorosulfonate de méthyle (*C. R.*, t. **170**, p. 326) (avec la collaboration de J. GUYOT).

83. Action de l'eau sur le sulfate diméthylique (*C. R.*, t. **170**, p. 392) (avec la collaboration de Ch. BOULIN).

84. Sur la combustion sulfochromique des éthers méthyliques (*C. R.*, t. **170**, p. 514) (avec la collaboration de J. GUYOT).

85. Préparation du chlorure et du bromure de méthyle à partir du sulfate diméthylique (*C. R.*, t. **170**, p. 595) (avec la collaboration de Ch. BOULIN).

86. Combustion par le mélange sulfo-chromique des composés organiques renfermant du chlore (*C. R.*, t. **170**, p. 734) (avec la collaboration de J. GUYOT).

87. Action de l'eau sur le sulfure d'éthyle dichloré (*C. R.*, t. **170**, p. 845) (avec la collaboration de Ch. BOULIN).

88. Action du chlore, de l'acide hypochloreux et du chlorure de cyanogène sur la cyanamide et ses dérivés (*C. R.*, t. **170**, p. 998) (avec la collaboration de Ch. MAUGUIN).

89. Sur l'oxydation par les mélanges d'acide sulfurique et de chromates (*C. R.*, t. **174**, p. 1706).

90. Sur l'oxydation chromique des homologues de l'acide acétique (*C. R.*, t. **175**, p. 167).

91. Oxydation directe par l'oxygène ou par l'air des éthers d'acides alcools (*C. R.*, t. **175**, p. 489).

92. Détermination quantitative du carbone et de l'hydrogène par l'emploi du mélange sulfo-chromique (*C. R.*, t. **175**, p. 525) (avec la collaboration de J. A. GUILLAUMIN).

93. Neutralisation de l'acide tartrique par la potasse en présence de chlorures alcalino-terreux (*C. R.*, t. **175**, p. 620) (avec la collaboration de L. ZIVY).

94. Sur le rôle de l'oxyde chromique dans l'oxydation sulfo-chromique (*C. R.*, t. **175**, p. 768).

95. Neutralisation de l'acide tartrique en présence de chlorures métalliques. Zone neutre et tampon (*C. R.*, t. **175**, p. 887).

1920. — 96. Influence de la structure des combinaisons organiques sur leur oxydation sulfo-chromique (*C. R.*, t. **175**, p. 1070).

97. Sur l'acide méthylisopyromucique et une méthode de diagnose des acides du groupe des sucres (*C. R.*, t. **175**, p. 1208) (avec la collaboration de J. A. Guillaumin).

98. Mélanges des tartrates et phosphates envisagés comme tampons. Action antagoniste du chlorure de calcium (*C. R.*, t. **176**, p. 136) (avec la collaboration de L. Zivy).

99. Une préparation nouvelle de l'acide monochloracétique (*C. R.*, t. **176**, p. 309) (avec la collaboration de G. Chavanne).

100. Viscosité, neutralisation et isomorphisme (*C. R.*, t. **176**, p. 437).

101. Action du sulfate diméthylique et du méthylsulfate de potassium en l'absence d'eau sur les monoacides organiques (*C. R.*, t. **176**, p. 583).

102. Action méthylante et sulfonante du sulfate diméthylique sur les phénols en l'absence d'eau (*C. R.*, t. **176**, p. 900, erratum p. 960) (avec la collaboration de Frèrejacque).

103. Détermination du carbone et de l'hydrogène par l'emploi du mélange d'acide sulfurique et de bichromate d'argent (*C. R.*, t. **176**, p. 1065) (avec la collaboration de J. A. Guillaumin).

104. Passage de l'alanine à l'acide pyruvique par action directe de l'oxygène (*C. R.*, t. **176**, p. 1227) (avec la collaboration de L. Piaux).

105. Détermination du carbone dans la terre végétale (*C. R.*, t. **176**, p. 1409).

106. L'acide pyruvique est-il l'un des termes de la décomposition du glucose au cours de la glycolyse? (*C. R.*, t. **176**, p. 1925) (avec la collaboration de E. Aubel).

107. Oxydation du graphite par le mélange de bichromate d'argent et d'acide sulfurique (*C. R.*, t. **177**, p. 122).

108. L'oxydation sulfochromique des carbures aromatiques et la conception actuelle du graphite (*C. R.*, t. **177**, p. 265).

109. Action du sulfate diméthylique sur l'acide salicylique, le salicylate de méthyle et l'acide méthoxysalicylique; sulfonation et méthylation (*C. R.*, t. **177**, p. 533) (avec la collaboration de Frèrejacque).

1924. — 110. Sur l'oxydation sulfochromique de la houille (*C. R.*, t. **178**, p. 495).

111. Essais de détection de l'acide pyruvique dans le muscle et le foie (*C. R.*, t. **178**, p. 657) (avec la collaboration de Aubel).

1924. — 112. Oxydation argentosulfochromique de la houille (*C. R.*, t. **178**, p. 775).

113. Méthylation des amines tertiaires et des alcaloïdes au moyen des éthers sulfométhyliques dérivés des phénols (*C. R.*, t. **178**, p. 945) (avec la collaboration de Frèrejacque).

114. Viscosité des mélanges deux à deux d'acide sulfurique, de potasse et de soude (*C. R.*, t. **178**, p. 1076).

115. Action du brome sur les éthers sulfométhyliques des phénols. Dosage du soufre dans les éthers et les sels phénolsulfoniques (*C. R.*, t. **178**, p. 1282) (avec la collaboration de Frèrejacque).

116. Viscosité des mélanges aqueux d'anhydride chromique et d'alcalis. Viscosité des chromates et sulfates en rapport avec leur isomorphisme (*C. R.*, t. **178**, p. 1606).

117. Oxydation de l'acide acétique par différents chromates métalliques, comparée à l'oxydation par le bichromate d'argent dans la méthode argento-sulfochromique de détermination du carbone (*C. R.*, t. **178**, p. 1816).

118. Neutralisation de l'acide chlorique par les alcalis, suivie au moyen de la viscosimétrie (*C. R.*, t. **179**, p. 822).

119. Sur les conditions d'application de la technique argento-sulfochromique de dosage du carbone (*C. R.*, t. **179**, p. 975).

120. Sur la lactone *l*-arabonique et quelques-uns de ses dérivés (*C. R.*, t. **179**, p. 1165) (avec la collaboration de V. Hasenfratz).

121. Sur quelques dérivés de l'acide tétracétylmucique (*C. R.*, t. **179**, p. 1324) (avec la collaboration de A. J. A. Guillaumin).

122. Oxydation spontanée des éthers lactiques et de l'alanine en présence des catalyseurs (*Bull. Soc. chim. biol.*, Paris, t. **6**, p. 412-423) (avec la collaboration de Piaux).

123. Sur l'absence de l'acide pyruvique dans le sang, le foie, le muscle (*Bull. Soc. chim. biol.*, Paris, t. **6**, p. 424-430) (avec la collaboration de Aubel).

124. Sur la caractérisation et le dosage de petites quantités d'acide pyruvique. Notes de Laboratoire (*Bull. Soc. chim. biol.*, Paris, t. **6**, p. 477-487) (avec la collaboration de L. Piaux).

125. Sur l'application de la méthode d'oxydation au bichromate d'argent à la détermination du carbone dans les terres (*Chimie et Industrie*, t. **2**, p. 879-880).

1925. — 126. Rapport de la structure avec l'oxydation sulfochromique (*C. R.*, t. **180**, p. 673).

1925. — 127. Relation entre la structure des monoacides non saturés et leur oxydation sulfochromique comparée (*C. R.*, t. **180**, p. 833).

128. Neutralisation viscosimétrique des monoacides par les alcalis. Comparaison des chlorates, bromates et nitrates alcalins (*C. R.*, t. **180**, p. 1169).

129. L'oxydation chromique comparée et la structure moléculaire : dérivés taririques et stéaroliques (*C. R.*, t. **180**, p. 1405).

130. Viscosité et analogie chimique à propos de la viscosité des acétates métalliques en solution aqueuse (*C. R.*, t. **181**, p. 862).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 NOVEMBRE 1926.

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Sont nommés membres titulaires :

MM. Pierre-Albin MARMASSE, Harusada SUGINOMÊ, Jacques ARVE-SENQ, Paul TOUBHANS, Edouard TARDIEU, ANGLA, E. KAHANE, F. RECODER.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Charles SANDERA, assistant en chef à l'Institut Scientifique, à Prague, Mancsova, 85, présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M[lle] OUMNOFF, chimiste diplômée de l'Université de Leningrad, laboratoire de Chimie organique, présentée par M. Al. FAVORSKY et M[me] ZALESSKY-KIBARDINE.

M. Jean-Magnus SCHMIDT, licencié ès-sciences, 12, rue Duguay-Trouin, Paris (6[e]).

M. Jean CARRIÈRE, ingénieur-chimiste, 2, rue de la Carnoy, à Lambersart (Nord), présenté par MM. FIORE et LEMOIGNE.

M. Joseph TOBIAS-NETTO, pharmacien, préparateur de chimie analytique et toxicologie à la Faculté de médecine et pharmacie de Bahia, Largo 2 de Julho, 41, à Bahia (Brésil), présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

MM. A. LIEBSTER, docteur ès-sciences, 71, rue du Cardinal-Lemoine; Paul GAGNON, licencié ès-sciences de l'Université de Laval, Maison Canadienne, 17, boulevard Jourdan, à Paris; Carl GÖRBITZ, licencié ès-sciences de l'Université d'Oslo, laboratoire de Chimie organique du Collège de France;

présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

MM. BRAVARD, 52, quai d'Orsay, Paris; CARPENTIER, 21, rue Pierre-Curie, à Montrouge; FLEURY, ingénieur militaire des poudres, poudrerie de Sevran-Livry (Seine-et-Oise;

présentés par MM. DUBRISAY et Ch. DUFRAISSE.

M. SAUTREAU, ingénieur-chimiste I. C. T., avenue de Belgique, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées), présenté par MM. J.-F. DURAND et DESBOURDES.

M. Georges VIGNERIE-CAMPAN, ingénieur chimiste, 38, rue Langlois, à Bordeaux, présenté par MM. SENDERENS et VALEUR.

M. W. F. SHORT, Aucklang University College (Australie), présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

L'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse, présentée par MM. E. Wild et Battegay.

M. Jean-Marc Dumoulin, 15, rue de Madrid, à Paris, présenté par MM. Delaby et Chaironnat.

The Science Museum, South Kensington, London, S.W. 7, présenté par MM. G. Bertrand et E. Fourneau.

M. Henri Canal, ingénieur-chimiste, présenté par MM. Ch. Moureu et E. André.

Narciso C. Laclau; doctor en química, delegado al Consejo Superior de la Universidad de Buenos Aires. profesor de la Universidad de Buenos Aires. Calle Salta, 286. Buenos Aires.

Carlos E. Gietz; doctor en química, quimíco de las Obras Sanitarias de la Nación. Calle Lavalle, 1362. Buenos Aires.

David M. Zanalda; doctor en química. químico de las Obras Sanitarias de la Nación. Calle Rivadavia, 7281. Buenos Aires.

Fernando Modern; doctor en química, químico del Instituto Bacteriológico. Calle Vélez Sársfield, 561. Buenos Aires.

Raúl Wernicke; doctor en química. Presidente de la Asociación Química Argentina, profesor de la Universidad de Buenos Aires. Jefe de la Sección Físico-química-biológica del Instituto Bactériológico. Calle Pampa, 3821. Buenos Aires.

Alfredo Sordelli; doctor en química, Miembro de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, profesor de la Universidad de Buenos Aires, Director del Instituto Bacteriológico. Calle Vélez Sársfield, 561. Buenos Aires.

Alfredo Chiodin; doctor en química. Calle Agrelo 3245. Buenos Aires.

José Viggiano; químico de la Oficina Química Municipal. Calle Méjico, 3525. Buenos Aires.

Antonio Ceriotti; doctor en química, profesor de la Universidad de La Plata, Director de la Oficina Química Municipal. Calle Potosí, 1234. Buenos Aires.

Ernesto G. Dankert; doctor en química, profesor de la Escuela Industrial y del Colegio Militar de la Nación. Calle Buenos Aires, Nº 41, San Martin F. C. C. A.

Raúl Biraben Losson; doctor en química. Calle General Paz, 1765 Buenos Aires.

Rosa Rabinovich; doctora en química. Calle Canning, 276, Buenos Aires.

María E. Jiménez; estudiante del doctorado en química. Calle 24 de Noviembre, 173. Buenos Aires.

Luis Bastita; estudiante del doctorado en química. Calle Anchorena, 723. Buenos Aires.

Félix J. Magnin; doctor en química. Calle Victoria, 1910. (3º piso A). Buenos Aires.

Pedro T. Vignau; doctor en química, Profesor de la Universidad de La Plata, Director de los Laboratorios de la Armada. Montes de Oca, 399. Buenos Aires.

Fidel Zelada; doctor en química. Director de la Oficina Química Nacional de Tucumán (République Argentine).

Alberto J. PONISIO; doctor en química. Calle Montevideo, 242. Buenos Aires.

Gregorio WAISMAN; doctor en química. Calle 60, nº 821. La Plata.

Federico E. BARDOUT; doctor en química. Calle 60, nº 821. La Plata.

Octorino R. PEPE; doctor en química. Calle 53, nº 1191. La Plata.

Pablo CHANUSSOT; doctor en química. Calle San Juan, 3138. Buenos Aires.

Ricardo CALATRONI; doctor en química, profesor de la Universidad del Litoral. Calle Rioja, 829. Rosario de Santa-Fé.

Dalmiro CORTI; doctor en química, profesor de la Universidad del Litoral, Calle Castellanos, 176. Santa-Fé.

Juan B. DEMICHELIS; doctor en química, consejero de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Jefe del Laboratorio del Arsenal de Guerra. Calle Thames, 2280. Buenos Aires.

Martín ARMENDÁRIZ; doctor en química. Calle Déan Fúnes, 575. Buenos Aires.

Celestino J. RUIZ; doctor en química. Calle Portela, 179. Buenos Aires.

Alberto A. PERAZZO; doctor en química. Calle Ecuador, 359 Buenos Aires.

Zelman WEINSTOCK; doctor en química. Calle Brasil, 915. Buenos Aires.

présentés par MM. G. BERTRAND et E. FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les mathématiques du chimiste, par L. Gay. (*Editeur :* J. Hermann, Paris.)

Matières colorantes; l'indigo et ses dérivés, par J. Martinet.

Recherches sur l'ossification et sur la réparation des os fracturés, par le Dr Cretin.

Dictionnaire de chimie des parfums, par F. Cola.

Les relations entre les constantes des matières grasses, par J. Lund.

Recherches expérimentales sur le phénomène de Becquerel, thèse pour le doctorat ès-sciences, de Marcel Platard.

La pulégone, son énolisation, ses dérivés, par J. Savard.

Potentiometric titrations, par Kolthoff et Furman.

Organic syntheses, t. VI. (*Editeur :* John Wiley and Sons, London.)

New conceptions in colloidal chemistry, par H. Freundlich.

Tungsten, a treatise on its metallurgy, properties and applications, par C.-J. Smithells. (*Editeur :* Chapmann and Hall, London.)

Trois plis cachetés ont été déposés : nº 441, à la date du 2 septembre 1926, par la SOCIÉTÉ DES HUILES, GOUDRONS ET DÉRIVÉS; nº 442, à la date du 19 octobre 1926, par M. E. ANDRÉ; nº 443, à la date du 6 novembre 1926, par M. J. CAMPARDOU.

M. le Président informe la Société que notre collègue, M. MASSOL, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Montpellier, a représenté la Société chimique de France aux cérémonies du Centenaire de la découverte du brome par Balard. M. Massol a prononcé à cette occasion, un discours qui sera publié dans le *Bulletin*.

M. Charles MOUREU offre à la Société un exemplaire du rapport, rédigé avec la collaboration de M. Dufraisse, qu'il a présenté au Conseil international de Chimie Solvay, à Bruxelles, en avril 1925, sous le titre : *Considérations sur l'autoxydation et les phénomènes catalytiques qui s'y rattachent.* Cette étude (56 pages), comprend 3 parties : 1° le phénomène de l'autoxydation, ses conditions générales ; 2° la catalyse dans l'autoxydation ; 3° phénomènes accessoires de l'autoxydation. Le rapport est suivi de l'exposé de la discussion dont il fut l'objet, et à laquelle prirent part MM Job, Perrin, Rideal, Armstrong, Jæger, Swarts, Staudinger, Barger, Lowry, Briner, Gibson, Chavanne, Berthoud, Bœseken.

M. MOUREU offre également à la Société un article (19 pages), de *MM. Charles Moureu et Dufraisse*, qui vient de paraître dans la revue américaine *Chemical Rewiews*, sous le titre : *Catalysis and autoxydation, antioxygenic and prooxygenic activity*, et où la catalyse d'autoxydation est traitée d'un point de vue différent de celui du rapport précédent.

Isomérie et polymorphisme.

MM. Ch. DUFRAISSE et A. GILLET soulignent les risques de confusion entre isomérie et polymorphisme, que l'on peut rencontrer au cours de recherches systématiques de nouveaux isomères, et ils spécifient les règles qu'ils ont adoptées pour guider leur travail dans la série de la benzalacétophénone.

Ils décrivent deux nouveaux couples d'isomères stéréochimiques et toute une série de formes de polymorphisme nouvelles.

Ils signalent, entre autres particularités, certaines bizarreries de l'action de la lumière sur le phénomène de la transmutation. Ainsi un certain tube de verre s'est montré exceptionnellement favorable à la transmutation, sans que l'on puisse mettre ce fait sur le compte d'une transparence plus accentuée pour quelque radiation visible, ultra-violette ou même infra-rouge. Ainsi encore on a observé, par insolation prolongée du même échantillon, un cycle complet de transformations : d'abord passage de l'isomère B à l'isomère A, jusqu'à disparition complète des cristaux du premier, puis retour à B avec disparition complète des cristaux de A, de telle sorte que, si l'on n'y avait pris garde, la lumière aurait semblé n'avoir aucune action isomérisante.

Enfin, en ce qui concerne l'objectif général de ces études, la recherche des isomères éthyléuiques, d'utiles renseignements ont été recueillis. Il a été trouvé, à ce point de vue, de grandes différences entre deux groupements homologues, tels que CH^3-O- et C^2H^5-O, et. au contraire, des analogies assez inattendues entre des restes aussi dissemblables, par ailleurs, que CH^3-O et Br- : cette analogie pouvant aller jusqu'à entraîner l'isomorphisme des corps correspondants. D'après ces observations, la nature chimique des groupements fixés sur les carbones éthyléniques $>C=C<$ ne paraît pas être le facteur principal, réglant les conditions de formation des isomères et leurs stabilités relatives : la masse de ces

groupements et leur encombrement spatial doivent souvent jouer un rôle primordial.

Sur les chlorhydrates liquides de pinène.

Au nom de M. Cachat et au sien, M. Delépine expose des recherches sur le liquide que l'on obtient à côté du solide dans la chlorhydratation du pinène α (de l'essence de pin d'Alep). Il fait d'abord un historique de la question et montre, qu'à côté du chlorure de fenchyle qu'on y avait déjà caractérisé, il y a dans ce liquide du chlorhydrate de limonène actif. Dans les conditions particulières de leurs expériences (vers 8-10°), on a aussi trouvé du limonène actif.

Les auteurs ont fait aussi quelques observations sur la chlorhydratation à 100° à sec et à 60-70° dans l'alcool absolu.

Le résultat du travail c'est qu'il n'y a pas de différence essentielle entre l'action du gaz chlorhydrique et celle des acides organiques.

Sur la transformation du pinène β (nopinène) en pinène α.

M. Delépine présente une observation relative à un travail de M. Austerweil, paru en avril 1926 (*Bull. Soc. chim.* [4], t. **39**, p. 690), dont une partie importante concerne la transformation du nopinène en pinène. Comme ce travail ne comporte aucune référence antérieure, on pourrait croire que la première observation appartient à M. Austerweil et, en fait, récemment, Richter et Wolf (*D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 1733), à propos de cette même isomérisation sous l'influence de l'hydrogène en présence de palladium, citent M. Auterweil.

M. Delépine fait remarquer qu'il a indiqué la transformation du pinène β en pinène α, en 1924, lors de son étude de l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont, parue au *Bulletin* [4], t. **35**, p. 1463-1492.

« Nous arrivons à cette conclusion intéressante, écrit-il, p. 1475, que *le nopinène a été changé en pinène α* par chauffage avec l'acide benzoïque ». Pages 1478 et 1479, à propos de l'action de l'ac. trichloracétique, il écrit encore : « *On ne retrouve donc plus de nopinène.* L'acide trichloracétique transforme pour ainsi dire instantanément une partie du pinène β en pinène α ».

M. Austerweil présente quelques observations en réponse à la communication de M. Delépine. Il rappelle qu'il a cité Aschan et M. Delépine dans une publication parue dans le N° de septembre 1926 de *Chimie et Industrie;* par omission, il n'a pas fait ces citations dans son mémoire au *Bulletin*. en avril 1926. Elles sont d'ailleurs répétées dans un mémoire actuellement à l'imprimerie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 165. — Sur les variations thermiques de la grandeur moléculaire du plomb; par A. JOUNIAUX.

(17.10.1926.)

Lorsque, en un mémoire précédent (1), nous avons déterminé les variations avec la température de la condensation atomique du plomb, nous nous sommes proposé particulièrement de fixer le poids moléculaire de ce métal à son point de fusion et nous avons laissé de côté l'étude de la zone thermique comprise entre le point d'ébullition du mercure et celui du plomb. Nous voudrions aujourd'hui non seulement combler cette lacune, mais aussi préciser la condensation atomique qui se produit à des températures inférieures à celle du rouge naissant.

Les résultats donnés par la cryoscopie du plomb dans certains éléments chimiques montrent qu'à toutes les températures comprises entre 450° et le point de fusion du platine, soit 1755° cent., la molécule du métal dissous est constamment monoatomique.

On sait que si dans l'expression analytique de la loi cryoscopique de Raoult:

$$K = M\left(\frac{C}{P}\right)_0$$

on remplace la constante cryoscopique K par sa valeur donnée par la formule de Van't Hoff:

$$K = \frac{0,02\,T^2}{L}$$

on a :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0}$$

Les déterminations des températures de fusibilité des alliages binaires contenant des proportions connues de plomb, donnent les abaissements C du point de solidification des mélanges contenant un poids P de plomb en dissolution dans 100 gr. du solvant. Traçant la courbe des $\frac{C}{P}$ eu fonction de P, il est aisé de fixer graphiquement la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine, c'est-à-dire le coefficient d'abaissement $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ en solution infiniment diluée. Si la chaleur latente de

(1) *Bull. Soc. chim.* 1924 (4), t. 35, p. 695.

fusion L du dissolvant est connue, nous pourrons calculer le poids moléculaire M du plomb à la température absolue de fusion T du solvant en expérience.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus. En face du dissolvant dont nous mentionnons la température absolue et la chaleur latente de fusion, nous indiquons les valeurs de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ déterminées par la méthode que nous venons d'esquisser et, dans la dernière colonne les valeurs calculées avec les données acquises, du poids moléculaire du plomb dissous :

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Tellure	724	49	2,68 (2)	205,8
Antimoine	903	40,5	2,10 (3)	191,7
Magnésium	924	72	1,05 (4)	225,8
Argent	1233,5	24,72	5,27 (5-6)	233,5
Or	1336	14,7	12,87 (7)	188,6
Cuivre	1356	43,3	5,1 (8)	166,5
Palladium	1822	36,3	9,0 (9)	203,2
Platine	2028	27,2	14,86 (10)	203,5

Dans un autre ordre d'idées, ajoutons que Ingold, calculant par l'équation de Clapeyron, la chaleur latente de vaporisation du plomb à l'aide des tensions de vapeurs qu'il avait déterminées, trouve que :

$$AL_1 = 47 \text{ Cal.}$$

La formule de M. de Forcrand montre que pour $T_1 = 1828°$, on a : $ML_1 = 43^{Cal},29$

On déduit de ces données qu'à la température d'ébullition, le poids moléculaire est : $\frac{207,2 \times 47}{43,29} = 190,8$.

Enfin, H. v. Warteuberg (11) trouve que les poids moléculaires

(2) H. Pélabon, *Ann. chim. phys.*, 1909, t. **17**, p. 526.
(3) Gontermann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **55**, p. 419.
(4) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **44**, p. 122.
(5) Heycock et Neville, *Phil. trans Roy. Soc.* [A], 1897, t. **186**, p. 25.
(6) Pétrenko, *Zeit. anorg., Ch.*, 1907, t. **53**, p. 201.
(7) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **45**, p. 11.
(8) Giolitti et Marantonio, *Gazz. chim. ital.*, 1910, t. **40**, I ; p. 57.
(9) Ruer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **52**, p. 345.
(10) Doerinckel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **54**, p. 358.
(11) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **56**, p. 327.

du plomb, calculés à partir des densités de vapeur expérimentales, sont :

A 1600°......... 223
A 1870°......... 227 (moyenne de 3 déterminations ayant donné : 239, 234 et 210).

Ces résultats montrent que à toutes les températures comprises entre 450 et 1850° centigrades la molécule de plomb est monoatomique.

A vrai dire, certaines des valeurs cryoscopiques de M mentionnées dans le tableau précédent, présentent des divergences assez fortes avec celles du poids atomique : 207,2, mais il faut observer que :

1° Ces divergences se produisent tantôt dans un sens, tantôt dans un autre et nous sommes autorisé à ne considérer que la valeur moyenne ;

2° Les déterminations cryoscopiques dans l'antimoine, l'or et le cuivre, sont manifestement erronées, car elles nous conduisent à admettre que le poids moléculaire du plomb est inférieur à son poids atomique ;

3° Des raisons d'analogie permettent de penser que lors de la solidification commençante des alliages riches en magnésium et en argent, il se précipite vraisemblablement non du dissolvant pur, mais des cristaux mixtes. Nous avons indiqué déjà que dans ce cas, la loi de Raoult est applicable à la condition de définir la concentration P du corps dissous dans le dissolvant, par la différence entre la composition centésimale p_1 des cristaux qui se déposent à la température t de la solidification commençante et la composition centésimale p_2 des cristaux congelés à la même température t lors de la solidification finissante. En d'autres termes : $P = p_1 - p_2$. A ne pas tenir compte de p_2, les valeurs du coefficient d'abaissement sont trop faibles et le poids moléculaire calculé est surestimé.

Aux températures inférieures à 450°, les atomes de plomb éprouvent une condensation d'autant plus accentuée, que la température est plus basse. Nous avons déjà calculé que :

L'ébullioscopie du plomb dans le mercure bouillant donne : M = 260, et que la tonométrie de ce métal dans le mercure à 324° fixe pour M la valeur 281,3.

Il nous a été possible de compléter ces résultats en utilisant les mesures de tension superficielle au calcul de M par la formule de Eötvös-Ramsay :

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(\tau - a)$$

formule dans laquelle : γ est la tension superficielle d'un liquide dont la densité est d à la température de l'expérience ; τ, la différence entre la température critique et la température de l'observation de γ et de d. D'après Ramsay et Shields, $K = 2,12$ et a est sensiblement égal à 6.

Nous avons pu calculer la température critique du plomb de la

manière suivante : Nous avons démontré que la molécule de plomb était monoatomique à toute température comprise entre 451 et 1850° centigrades.

D'après Siedentopf (12), la tension superficielle, exprimée en dynes-cm., du métal liquide à la température de 497°, est :

$$\gamma = 9,81 \times 49.369 = 484,3$$

A cette même température, la densité du plomb fondu est 10,395. On a donc :

$$484,3\left(\frac{207,2}{10,395}\right)^{2/3} = 2,12\ (t_c - 498 - 6)$$

D'où : $t_c = 2183°$ centigrades

Ce résultat est confirmé par les déterminations de Smith (13) trouvant que :

$$\gamma = \frac{8,12 \times 10,513}{2} \times 9,81 = 418,7$$

à une température comprise entre 770 et 780°. A cette température, la densité du plomb est : 10,513 (14). La formule de Eötvös nous donne alors : $T_c = 2222°$.

On peut donc situer très approximativement à 2200° la température critique du plomb. Cette donnée acquise, il nous a été facile de calculer M à la température de fusion, d'après les résultats des expériences de Quincke (15), Hogness (16) et Grunmach (17). Nous indiquons les résultats de ce calcul dans la dernière colonne du tableau suivant dans lequel : t est la température de détermination de la tension superficielle γ, et d, la densité du plomb à $t°$.

t	α	$\gamma = 9,81\,\alpha$	d	M	
327	45,66	447,9	10,875	285,7	(Q)
327	»	444,0	10,71	285,0	(H)
327	48,2	472,8	10,645	257,8	(G)

Les déterminations de Hogness à des températures supérieures à 327°, sont peut-être moins régulières.

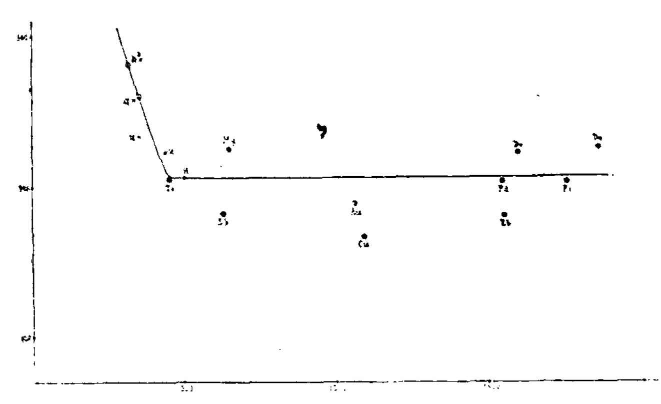
t	γ	d	M
366	442	10,65	234,7
444	433	10,55	222,9
522	429	10,44	207,2

Nous avons montré que, à 522°, M = 207,2. D'après ces données, la température critique du plomb serait 2010°. Calculant avec les

(12) *Ann. phys. Ch.*, 1897, t. **61**, p. 258.
(13) Meeting of the Institute of métals, London, 1914, t. **12**, p. 168.
(14) P. Pascal et A. Jouniaux, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 414.
(15) *Ann. Phys. Ch.*, 1868, t. **135**, p. 642.
(16) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1625.
(17) *Ann. der Physik.*, 1900, t. **303**, vol. **3**, p. 670.

expériences de l'auteur le poids moléculaire du plomb aux températures respectives de 366 et 444°, ou trouve les valeurs de M que nous avons inscrites dans la 4e colonne du précédent tableau.

Les méthodes cryoscopique et tonométrique, des tensions superficielles et des densités de vapeur, la loi de Clapeyron combinée avec la règle de Trouton, concourent à montrer que le poids moléculaire du plomb varie de 280 à 207,2 lorsque la température croît depuis le point de fusion jusqu'à 450° centigrades, température au delà de laquelle la molécule reste monoatomique, au moins jusqu'aux environs de 1850° centigrades. Ce fait est mis en évidence par le graphique ci-dessous obtenu en portant les températures



centigrades en abscisses et les poids moléculaires en ordonnées. Les nombres fournis par la méthode de la tension superficielle sont indiqués par des croix de St-André, ceux fournis par la tonométrie sont figurés par un point entouré d'une circonférence, enfin les résultats de la méthode cryoscopique ont été représentés par un cercle hachuré accompagné de l'indication du dissolvant.

Lorsque nous avons déterminé M. P. Pascal et moi (18), la densité de certains métaux à l'état liquide, nous avons observé que la courbe thermique des volumes spécifiques du plomb présente dans son allure générale, un coude bien net vers 450°, indice sans doute d'un point d'inflexion que le voisinage du point de fusion ne permet pas de mettre nettement en évidence. Ce point d'inflexion serait donc corrélatif du début de la polymérie. L'étude des variations avec la température des poids moléculaires de l'étain et du cuivre nous a conduit à une conclusion identique qui se trouve être généralisée dans la mesure compatible avec les faits expérimentaux observés.

Aux températures élevées, les résultats cryoscopiques sont assez cohérents et s'accordent dans leur ensemble avec les valeurs des poids moléculaires données, d'une part par la formule de Clapeyron et la règle de Trouton, d'autre part avec les densités de vapeur expérimentales. Mais il faut bien reconnaître qu'aux températures

(18) *Revue de Métallurgie*, 1914, t. **11**, p. 409.

inférieures à 450°, les divergences entre les résultats de la cryoscopie du plomb dans les métaux fusibles avec les nombres donnés et par la tonométrie dans le mercure et par l'utilisation de la loi de Eötvös-Ramsay sont considérables, supérieures en tout cas à l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Le fait est d'autant plus frappant, que si, aux températures du rouge, la cryoscopie des métaux dans les métaux donne des résultats très acceptables, alors même que les erreurs expérimentales sont inévitables, les divergences anormales sont observées avec les métaux fusibles qui se prêtent bien à des déterminations thermiques beaucoup plus précises.

L'étude que Barlow (19) a consacrée, après Kapp et Stoffel, à la fusibilité des alliages plomb-*cadmium* montre que lors de la solidification commençante des mélanges riches en cadmium, il se précipite des cristaux mixtes contenant de 0 à 4 0/0 de plomb. Corrigés de cette influence, les résultats numériques de l'auteur nous autorisent de fixer à 2,7 la valeur de : $\frac{C}{p_1 - p_2}$ à l'origine. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 594 \times 594}{13,66 \times 2.7} = 191,3$$

alors que, à 594° absolus, la courbe que nous avons tracée donne : $M = 283$.

En son mémoire, Barlow donne également les résultats obtenus par l'étude thermique des alliages plomb-*bismuth* : ces résultats nous ont permis de calculer le coefficient d'abaissement à l'origine, compte tenu de ce fait que lors de la solidification commençante des mélanges riches en bismuth, il se précipite des cristaux mixtes contenant de 0 à 14 0/0 de plomb. Nous avons trouvé ainsi : $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 3,85$.

On a donc : $$M = \frac{0,02 \times 544 \times 544}{12,5 \times 3,85} \cdot \frac{245}{208} = 144,8$$

alors que d'après la courbe que nous avons donnée : $M = 320$, à 544° absolus. Nous nous trouvons en présence de résultats cryoscopiques anormaux sur lesquels nous nous proposons de revenir ultérieurement.

Il aurait été intéressant de compléter la partie cryoscopique de cette étude en utilisant d'autres solvants. Mais à l'état liquide, le plomb n'est pas miscible avec l'*aluminium* (20), le *fer* (21), le *cobalt* (22) et le *silicium* (23), en sorte que le diagramme de solidification consiste en deux droites horizontales menées par les points de fusion des métaux en présence.

(19) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1910, t. 32, p. 1393.
(20) Gwyer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 147.
(21) Isaac et Tammann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 55, p. 58.
(22) Lewkonja, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 59, p. 312.
(23) Tamaru, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 61, p. 42.

Le plomb est partiellement miscible avec le *nickel* (24), le *manganèse* (25) et le *chrome* (26), mais dans aucun cas la région de solubilité réciproque n'a été étudiée avec un soin suffisant pour qu'il soit possible d'en déduire avec quelque certitude la valeur du coefficient d'abaissement à l'origine.

Enfin, le plomb forme avec le zinc (27), et le thallium (28), (29), une série ininterrompue de cristaux mixtes à point de solidification maximum : les lois cryoscopiques n'ont plus de sens. Pour ces raisons, nous avons dû limiter cette étude aux seuls dissolvants mentionnés.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 166. — Analyse thermique des systèmes binaires formés par le chlorure de glucinium anhydre avec divers chlorures métalliques; par M. J. M. SCHMIDT.

(25.10.1926.)

Le chlorure de glucinium est un corps fusible vers 400° avec forte émission de vapeurs et qui, à l'état fondu, conduit très mal le courant. Si l'on veut le soumettre à des essais d'électrolyse, comme j'en avais fait le projet, sur les indications de M. le Professeur Copaux, il faut, par analogie avec d'autres cas, l'associer à des chlorures alcalins, susceptibles à la fois d'augmenter beaucoup sa conductivité et de le rendre plus maniable.

Dans ce but, j'ai passé en revue divers chlorures anhydres, choisis non seulement dans la série alcaline, mais parmi d'autres que l'on pouvait, à priori, supposer capables de donner des mélanges facilement fusibles ou dont le métal, voisin du glucinium dans le tableau de classification des éléments, présente avec lui des analogies chimiques. C'est le résultat de cette recherche, exécutée quantitativement par la méthode de l'analyse thermique, qui est ici présenté.

Préparation du chlorure de glucinium.

J'ai utilisé pour la préparation du chlorure de glucinium la méthode de traitement de l'oxyde par l'oxychlorure de carbone, qui présente, comme on le sait, l'avantage de ne faire intervenir aucun corps étranger solide :

$$COCl^2 + GlO \rightarrow CO^2 + Cl^2Gl$$

Le chlorure de glucinium distille au fur et à mesure de sa formation et vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

(24) Voss, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **57**, p. 45.
(25) Williams, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **55**, p. 31.
(26) Hindrichs, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **59**, p. 428.
(27) Spring et Romanoff, *Zeit. anorg. Ch.*, 1897, t. **13**, p. 29.
(28) Kurnakow et Puschin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **52**, p. 431.
(29) Lewkonja, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **52**, p. 452.

Pour obtenir des quantités notables de produit distillé dans une seule opération, j'ai réalisé un appareil, composé essentiellement d'un gros tube de silice fondue de 80 mm. de diamètre et environ 5 mm. d'épaisseur sur 1 m. de longueur, qui recevait une charge de glucine d'environ 80 à 100 gr. Ce tube était chauffé dans un grand four électrique à fil de nichrome enroulé sur un tube en silice de 100 mm. de diamètre (*fig.* 1). L'oxychlorure de carbone,

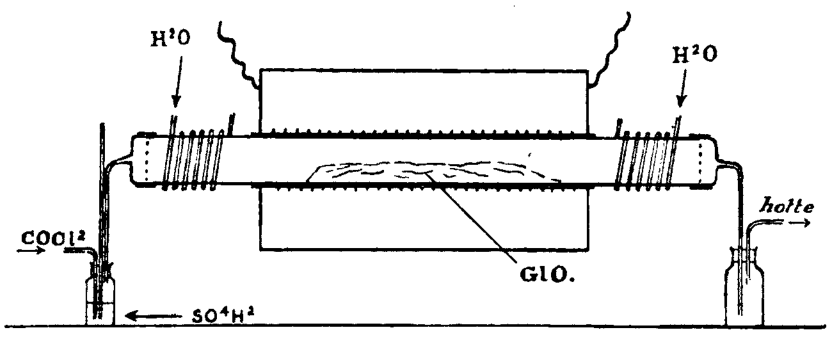


Fig. 1.

provenant d'une bouteille d'acier, était séché par passage dans un laveur à SO^4H^2 concentré.

Dans chaque chloruration, la partie centrale du four est maintenue à une température de 750 à 800° pendant 3 à 4 heures. Au bout de ce temps, on recueille 40 à 50 gr. de chlorure de glucinium. La glucine résiduaire peut servir dans une nouvelle opération, à condition d'être chauffée préalablement vers 500° pour éliminer les traces de Cl^2Gl qui l'imprègnent et qui, prenant de l'humidité lorsqu'on ouvre l'appareil, dégagent pendant l'opération suivante de l'eau qui diminue nettement le rendement.

Il y a avantage à partir d'un oxyde de glucinium calciné à une température qui ne dépasse pas 800° puisqu'il a été démontré par MM. H. Copaux et C. Matignon (1) que l'état de l'oxyde varie avec le degré de calcination et qu'aux basses températures la glucine est moins dense, plus rapidement soluble dans les réactifs, donc plus facilement attaquable. C'est bien ce que j'ai constaté dans les chlorurations; elles sont plus lentes et de moins bon rendement avec les échantillons d'oxyde calcinés vers 1100° qu'avec la glucine, provenant de la calcination du sulfate vers 800°, qui m'a généralement servi dans mes expériences.

Dans les conditions ci-dessus décrites, j'obtenais dans chaque préparation 40 à 50 gr. de Cl^2Gl pour 80 à 100 gr. d'oxyde engagé. Je note à ce propos que MM. Matignon et Cathala (2) ont étudié récemment cette même réaction et en particulier l'influence de la température et de la vitesse du courant de gaz $COCl^2$ sur le rendement en Cl^2Gl; cependant il m'est difficile d'établir une compa-

(1) *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 550.
(2) *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 1066.

raison exacte entre leurs résultats et les miens, puisque ces auteurs ont opéré sur des quantités d'oxyde qu'ils n'indiquent pas, mais qui sont certainement très inférieures à celles employées par moi.

Propriétés du chlorure de glucinium obtenu par la méthode précédente.

Le chlorure ainsi préparé se présente sous forme d'une masse cristalline, légèrement teintée en jaune et peu compacte. Il expose donc à l'action de l'humidité atmosphérique une grande surface ; aussi faut-il réduire au strict minimum toutes les manipulations de ce corps à l'air libre. Un petit nombre de celles-ci sont cependant pratiquement inévitables ; il en résulte qu'on ne peut espérer conserver le produit à l'état absolument anhydre. J'ai analysé ce chlorure à plusieurs reprises au cours de mes expériences ; voici les résultats de deux analyses faites sur des échantillons appartenant à des préparations différentes :

	Trouvé		Calculé
Gl 0/0............	11.340	11.378	11.286
Cl 0/0............	87.020	87.160	88.713
Total............	98.360	98.538	99.999

Le chlorure ne contenait pas de métaux étrangers ; de plus, j'y ai recherché plusieurs fois la silice et n'en ai pas constaté la présence. On peut donc admettre que le déficit, soit 1,5 0/0 en chiffres ronds, correspond à la quantité d'eau absorbée par le sel pendant les manipulations antérieures à l'analyse ou même pendant celle-ci. Le déficit porte uniquement sur le chlore, fait qui s'explique de lui-même puisque le sel, lors des transvasements inévitables qu'il subit, absorbe un peu d'humidité de l'air avec hydrolyse et perte d'un peu de ClH.

La figure 2 reproduit une courbe de refroidissement *(a)* et d'échauffement *(b)* du chlorure de glucinium. On voit en *(a)* que la solidifi-

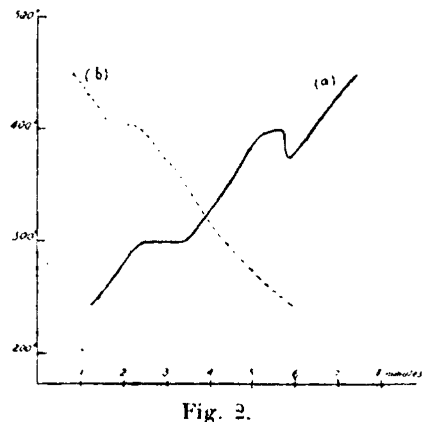


Fig. 2.

cation se produit après une surfusion accusée par une recalescence très marquée. A 300°, le chlorure de glucinium solide subit, pendant le refroidissement, une transformation exothermique qui provoque un arrêt net et prolongé dans l'abaissement de la température ; c'est ce qu'indique le palier horizontal de la courbe. Cette particularité ne se retrouve pas sur les courbes d'échauffement. En revanche, le point de fusion du chlorure s'y trouve placé à 404°, un peu plus haut que sur les courbes de refroidissement.

Mode opératoire adopté dans l'établissement des diagrammes de fusibilité.

Les mélanges de chlorures à étudier ont été préparés dans des tubes à essai en verre difficilement fusible (Iéna ou Pyrex) de 13 à 14 mm. de diamètre intérieur et 150 mm. de longueur.

Pour obtenir des mélanges bien homogènes, j'ai dû les soumettre à une fusion préalable exigeant beaucoup de soin. A cet effet le tube, garni de chlorures, était bouché avec un tampon d'amiante pour diminuer le plus possible l'accès de l'humidité, puis chauffé sur la flamme d'un bec Bunsen ; la masse fondue était agitée avec une baguette de silice jusqu'à disparition complète de particules solides, ce qui, suivant la miscibilité plus ou moins grande des deux chlorures, demandait de 8 à 20 minutes.

Un obstacle particulièrement gênant pour l'exécution rapide de cette opération est la propriété que présentent les mélanges de se soulever en mousse quand on les chauffe un peu trop au-dessus de leur point de liquéfaction. Cette production de mousse, certainement imputable au dégagement de la petite quantité de ClH que retient le chlorure de glucinium à froid, nuit beaucoup au bon contact avec l'autre chlorure ajouté ; elle est surtout marquée dans les mélanges riches en Cl^2Gl et ne diminue sensiblement qu'au bout d'un chauffage très long.

C'est là une grande difficulté pratique contre laquelle j'ai eu constamment à lutter au cours de ces expériences. Il peut arriver, en effet, que par une élévation de température d'une trentaine de degrés au-dessus de la fusion totale, le mélange mousse au point de menacer de sortir de son recipient ; aussi, dans les chauffages ultérieurs au four électrique, ai-je dû m'astreindre à limiter le plus strictement possible les surchauffes au delà de la liquéfaction.

Cette première opération terminée, j'ai placé le tube à essai, toujours bien bouché, dans l'axe géométrique d'un tube de fer plus gros (*fig.* 3) de 30 mm. de diamètre intérieur sur 170 mm. de hauteur. Ce tube était maintenu par un support indépendant du four.

L'espace annulaire compris entre le tube à essai et le tube de fer était rempli, ensuite, de limaille de fer. La partie chauffante était constituée par un tube de porcelaine à enroulement de nichrome, fermé en bas par une bourre d'amiante.

Quand la température voulue était atteinte, on agitait encore énergiquement le mélange fondu avec une baguette de quartz, puis on y abaissait un agitateur formé d'une tige de quartz terminée en ergot et mise en rotation rapide par un petit moteur magnéto-élec-

trique. Je plongeais alors dans la masse fondue la soudure nue d'un couple thermo-électrique Pt-Pt.Rh.

Le couple, se corrodant à la longue, a été vérifié à de nombreuses reprises. Il était relié dans les premières expériences à un millivoltmètre à cadran; mais bientôt j'ai substitué à la lecture directe, peu commode pour des mesures aussi difficiles, l'enregistrement photo-

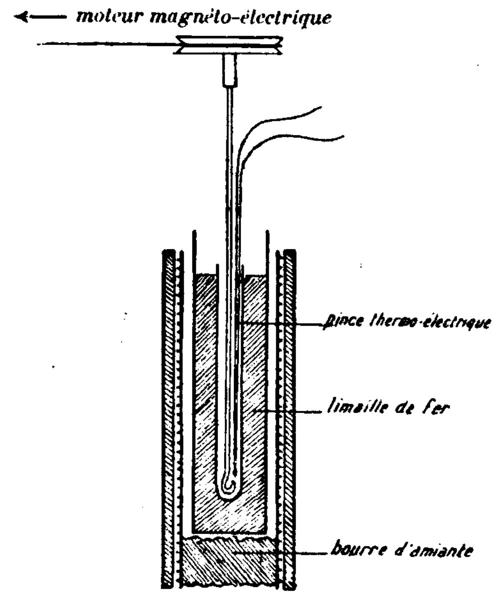


Fig. 3.

graphique. Je me suis servi pour cela de l'enregistreur de Rengade.

J'ai opéré dans de telles conditions que la vitesse de refroidissement, dans la zône d'observation, fût, de 15 à 20° par minute. Pour les systèmes où cette zône se trouvait située à basse température, une augmentation convenable du rayonnement pouvait être produite par l'enlèvement, pendant le refroidissement, du manchon de chauffage.

Comme une variation du volume des mélanges n'entraîne pas une variation proportionnelle de la longueur des paliers eutectiques, j'ai eu soin de maintenir le volume constant pour chaque système : il était en moyenne de 2cc,5, ce qui correspondait à un poids moyen de 6 gr. Pour les mélanges contenant du chlorure de thallium ou du chlorure d'argent, ce volume a pu être réduit à 1 cc., sans que les mesures cessent d'être très nettes, vraisemblablement à cause de la grande chaleur de cristallisation de ces sels.

En raison de la présence d'oxygène dans mon chlorure de glucinium et de la facilité avec laquelle il est décomposé par l'humidité de l'air, je me suis demandé s'il n'y aurait pas lieu de doser, après expérience, le contenu des mélanges en glucine. Cependant, les analyses mentionnées plus haut montrent que la quantité d'oxygène

primitivement contenue dans mon chlorure était faible; d'autre part, la décomposition éventuelle provoquée par l'humidité de l'atmosphère pendant le refroidissement des mélanges était certainement négligeable, car j'ai constaté à maintes reprises que deux courbes faites consécutivement avec le même mélange étaient sensiblement identiques. Comme je n'ai jamais senti dans mes mesures aucune difficulté pouvant être attribuée à la présence de cette glucine ; qu'en outre j'ai eu à combattre, par ailleurs, de grands obstacles pratiques, conséquences de la nature particulière du chlorure de glucinium, j'ai cru pouvoir me dispenser de compliquer ces expériences par un supplément de manipulations qui n'aurait guère été compensé par un surplus appréciable de précision.

Système $Cl^2Gl - ClNa$.

L'échantillon de chlorure de sodium dont je me suis servi fondait à 775°. Dans cette série d'expériences j'ai relevé la température de 15 en 15 secondes par lecture directe sur un millivoltmètre. Les paliers eutectiques ou de transition, au lieu d'être horizontaux, étaient plus ou moins inclinés ; ils étaient, en outre, déformés par une légère surfusion.

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau I; représentés graphiquement, ils donnent le diagramme de la figure 1. Le liquidus se divise en trois parties dont l'une, tracée en pointillé, a dû être extrapolée, le point de solidification commençante des mélanges correspondants n'ayant pu être déterminé avec assez

TABLEAU I. — $Cl^2Gl - ClNa$.

$GlCl^2$ en molécules 0/0	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques ou de transition en sec. par gr.
0	775°	»	»
10	?	305°	4
20	562 ?	310	8
30	400 ?	310	18
35	?	310	14
40	298	212	12
45	266	213	15
50	224	215	20
55	236	215	18
60	270	215	15
70	320	215	12
80	355	205	< 6
90	375	210	< 6
100	404	»	»

de certitude. Ces mélanges ne laissaient distiller que peu de Cl^2Gl à haute température ; ils étaient de couleur rose brun et plus visqueux que les mélanges moins riches en Cl^2Gl.

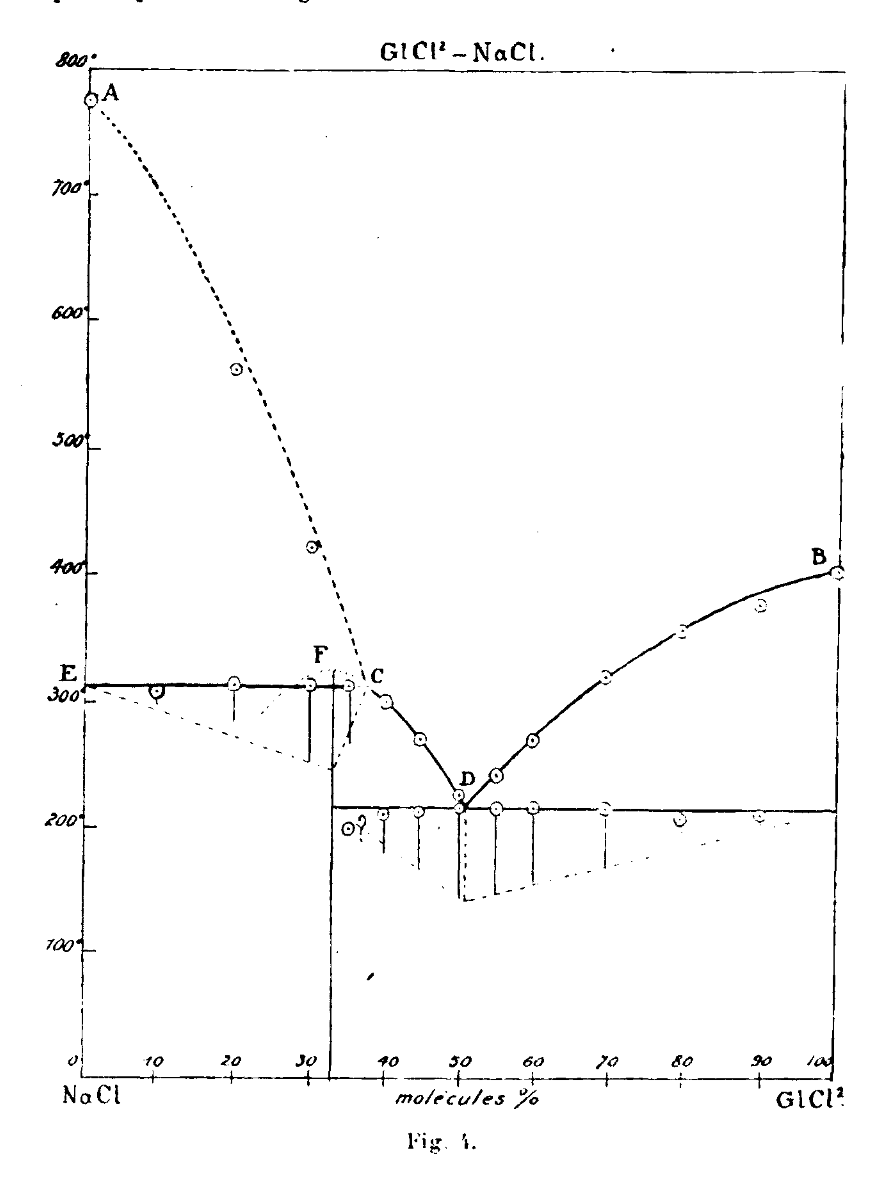


Fig. 4.

La branche de courbe CD a son maximum virtuel F sur la verticale passant par la division 33 de l'axe des abscisses, elle est donc relative à la séparation d'un corps de formule $GlCl^4Na^2$. L'ordonnée de ce maximum indique 320° environ comme température de fusion de ce chloro-sel ; cependant, il n'est stable en réalité que jusqu'à

310°, comme l'indique l'horizontale EC des paliers de transition.

Le chlorure de glucinium, se déposant le long de BD, forme avec le complexe $GlCl^4Na^2$ un système à mélange de cristaux eutectiques. La composition eutectique, indiquée par le point de rencontre D, correspond à une teneur en Cl^2Gl de 58,7 0/0 en poids (51 0/0 en mol.). Le point de fusion du conglomérat eutectique est situé à 215°.

Système Cl^2Gl — ClLi.

Pour l'étude de ce couple, j'ai préparé du chlorure de lithium en dissolvant le carbonate pur dans de l'acide chlorhydrique ; ClLi, extrait par évaporation de la solution dans une capsule de quartz, fondait à 630°.

Les mesures de température ont été effectuées par lecture directe comme pour les mélanges Cl^2Gl—ClNa. Nous en donnons les résultats avec les concentrations auxquelles ils se rapportent dans le tableau II, auquel correspond le graphique de la figure 5.

Ce diagramme est tout à fait analogue à celui de la figure 4 : entre les deux branches extrêmes du liquidus s'intercale une troisième branche, CD, avec maximum pour un mélange à 33 mol. 0/0 de Cl^2Gl, elle est donc le lieu des points de solidification commençante d'une combinaison de formule $GlCl^4Li^2$; par conséquent, en C, le système est, selon la règle des phases, invariant puisque le liquide est en équilibre avec deux espèces de cristaux, ceux de ClLi et ceux de $GlCl^4Li^2$; du nombre des conditions physiques variables

Tableau II. — Cl^2Gl — ClLi.

$GlCl^2$ en molécules 0/0	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques ou de transition en sec. par gr.
0	630°	»	»
15	551	350°	7
25	480	350	10
30	438	350	13
35	392	350	15
37,5	370	(?) et 292	8
41	348	295	3
44	343	297	4
50	325	300	10
55	306	300	15
65	328	300	13
75	350	300	8
85	368	295	4
91	380	293	3
100	400	»	»

nous pouvons, en effet, déduire la pression qui, étant égale à celle de l'atmosphère, reste constante.

Le point de fusion du chloroglucinate de lithium se trouve théori-

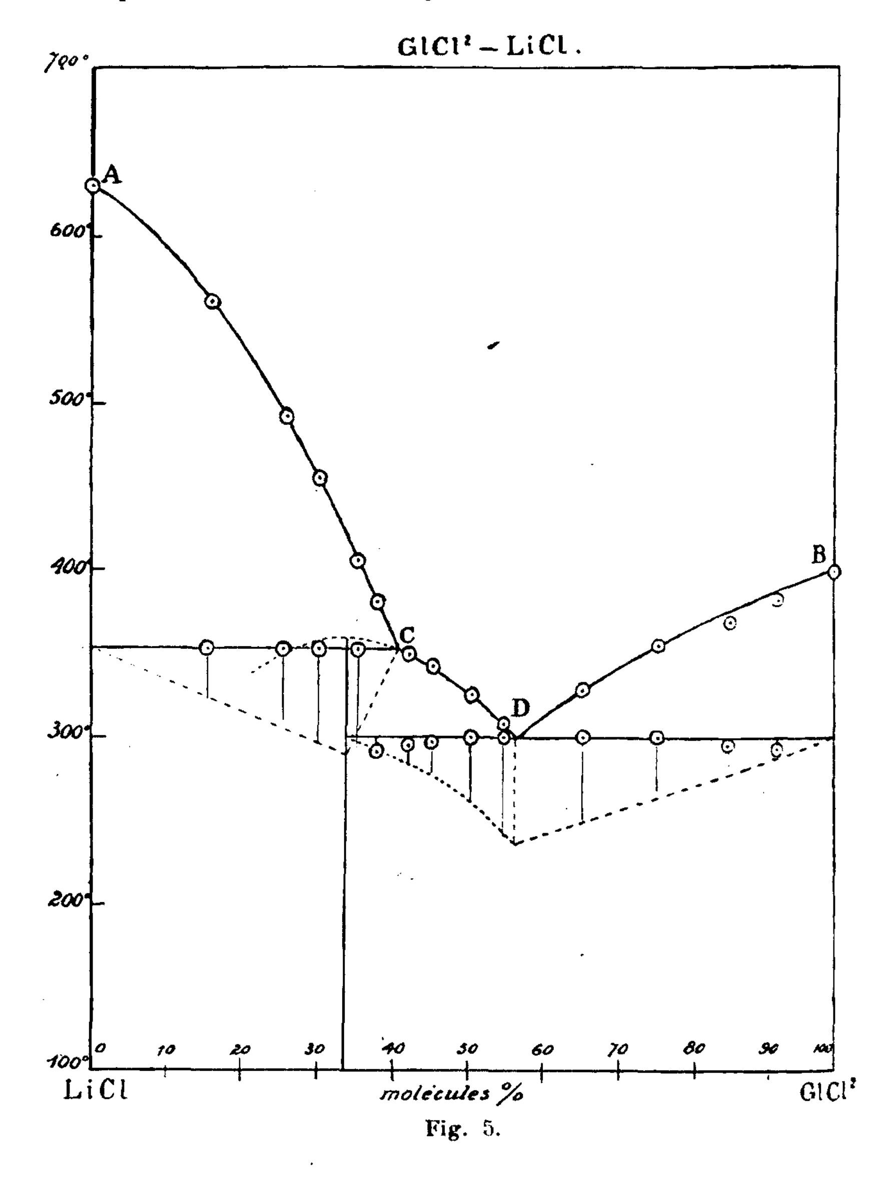


Fig. 5.

quement situé vers 360° ; mais effectivement, il se dissocie en ses constituants à 350°. L'eutectique que forme le chlorosel avec Cl^2Gl fond à 300° ; il contient 56 mol. de Cl^2Gl pour 44 de ClLi.

Constatons que la solidification eutectique se produit avec retard dans les deux parties extrêmes du solidus et qu'un retard se mani-

feste aussi lors du dépôt des cristaux de Cl^2Gl dans les mélanges très riches en ce sel. Ces deux observations s'appliquent d'une manière générale à tous les systèmes que j'ai étudiés.

On a vu (*fig.* 4) que ClNa, quoique beaucoup moins fusible que ClLi, peut donner avec Cl^2Gl, à concentrations égales, des mélanges qui fondent presque 100° plus bas.

Système Cl^2Gl — ClAg.

J'ai étudié le diagramme thermique des mélanges du chlorure de glucinium avec le chlorure d'argent en raison de l'analogie qui existe entre l'argent et les métaux alcalins, en particulier le sodium.

J'ai préparé ClAg à l'abri de la lumière en traitant une solution de nitrate par l'acide chlorhydrique. Le précipité, séché à l'étuve à 120°, fondait à 461°. Bien que le volume de mélange employé ne fût, en moyenne, que de 1 cc., les courbes individuelles de cette série étaient très nettes. Elles ont été tracées, pour ce système ainsi que pour tous ceux qui suivent, par enregistrement photographique. Le diagramme général (*fig.* 6) montre que les mélanges contenant

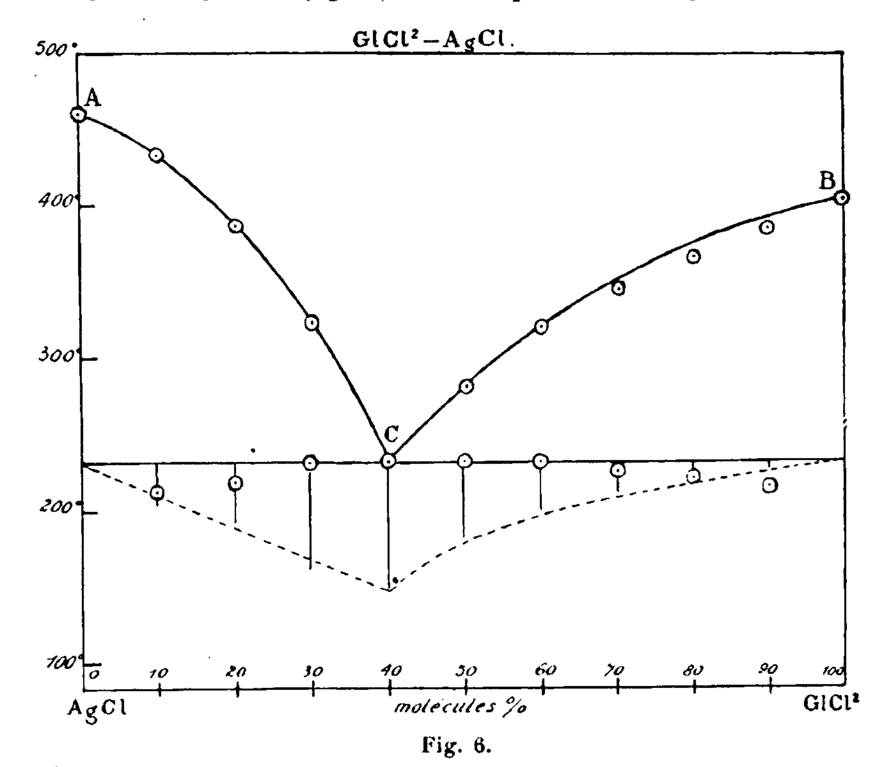


Fig. 6.

moins de 40 mol. 0/0 (point C) de Cl^2Gl déposent d'abord du chlorure d'argent pur (branche AC) ; ceux qui sont plus riches en Cl^2Gl laissent cristalliser ce corps le premier. L'eutectique se solidifie à 235°.

TABLEAU III. — Cl^2Gl — ClAg.

$GlCl^2$ en molécules 0/0	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques en sec. par gr.
0	461°	»	»
10	432	218°	3,5
20	380	218	10
30	317	233	15
40	235	235	22
50	293	235	12
60	330	233	8
70	338	227	6
80	361	227	4
90	381	216	1,5
100	404	»	»

Système Cl^2Gl — Cl^2Ba.

L'échantillon de chlorure de baryum ici employé fondait à 940°. Il donnait avec Cl^2Gl des mélanges comparativement faciles à rendre homogènes, se distinguant aussi, à haute température, par une émission de vapeurs de Cl^2Gl relativement faible. Ces observations confirment l'affinité réciproque de ces sels, mise en évidence dans le diagramme de la figure 7 par la branche CD qui, ayant son maximum virtuel au point d'égale concentration des deux chlorures, démontre l'existence de la combinaison $GlCl^4Ba$.

Celle-ci forme avec Cl^2Gl un eutectique se solidifiant à 372°. Le minimum D du liquidus correspond à une teneur en Cl^2Gl de 87 mol. 0/0 environ. Le chloroglucinate de baryum se décompose à 515° et, au-dessus de cette température, la phase solide est donc formée de cristaux de Cl^2Ba purs.

Les courbes individuelles de cette série. peu nettes, ne m'ont permis de déterminer avec certitude aucun point de solidification commençante sur la branche AC. C'est pour ce système aussi que j'ai trouvé les paliers eutectiques et de transition les plus indécis.

Les systèmes Cl^2Gl — Cl^2Ca et Cl^2Gl — Cl^2Mg.

Au système Cl^2Gl-Cl^2Ca, doit correspondre un diagramme analogue à celui de la figure 7; mais les quelques données que j'ai pu tirer d'un assez grand nombre d'expériences sont insuffisantes pour le tracer. Elles démontrent toutefois clairement que le diagramme comporte : 1° une horizontale correspondant à EF, qui indique l'existence d'un conglomérat entectique fusible à 355° ; 2° une branche analogue à BD, qui fixe la composition de cet eutectique à 85 mol. environ de Cl^2Gl pour 15 de Cl^2Ca.

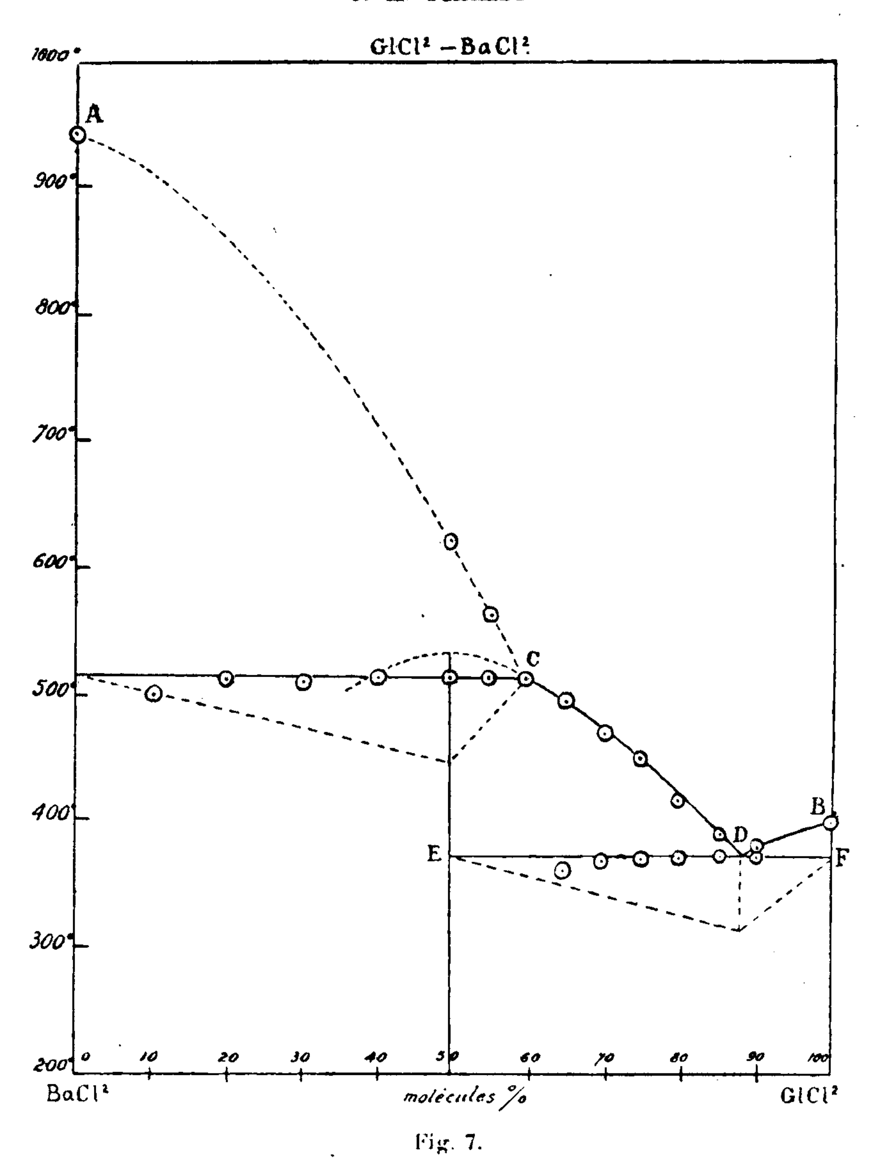


Fig. 7.

L'inclinaison de la branche correspondant à CD n'a pas pu être déterminée avec certitude, les points de solidification commençante n'apparaissant pas. sur les courbes individuelles, avec assez de netteté. J'ignore aussi à quelle hauteur se place, pour ce système, l'horizontale des paliers de transition, car je n'ai pu mener à bien aucune mesure sur des mélanges contenant moins de 52 mol. 0/0 de Cl^2Gl devant l'impossibilité de rendre ces mélanges homogènes.

Pour l'étude du système Cl^2Gl-Cl^2Mg, j'ai préparé du chlorure de

magnésium en chauffant progressivement jusqu'à fusion dans un courant de ClH sec l'hexahydrate pur du commerce. Obtenu ainsi sous forme de beaux feuillets transparents, le sel anhydre fondait à 695°.

Les courbes de refroidissement de ses mélanges avec Cl^2Gl se présentaient, considérées individuellement, avec assez de netteté; néanmoins même en accumulant en grand nombre les résultats des mesures il m'a été impossible de leur donner une interprétation et de construire un graphique. Les deux chlorures Cl^2Gl et Cl^2Mg semblent former des solutions solides, mais le diagramme paraît se compliquer par l'intervention de phénomènes d'isodimorphisme.

Peut-être aussi la difficulté de l'étude de ce système se trouve-t-elle encore accrue par la susceptibilité du Cl^2Mg à l'influence de l'oxygène et de l'eau à haute température.

Système Cl^2Gl — Cl^2Pb.

J'ai fait usage d'un chlorure de plomb qui fondait à 498°. Le poids de mélange employé était de 8 gr., correspondant, en moyenne, à un volume de 2 cc. La préparation de mélanges homogènes pouvait être achevée assez rapidement. Les courbes individuelles étaient passablement nettes.

La solidification des mélanges Cl^2Gl-Cl^2Pb (*fig.* 8) commence par le dépôt, à l'état pur, d'un des constituants pour finir par une cristallisation eutectique à 292°. Le minimum C du liquidus se trouve à 47 mol. 0/0 de Cl^2Gl. Les arrêts eutectiques se produisaient avec retard dans les deux parties extrêmes du diagramme. Dans les mélanges riches en Cl^2Gl, le dépôt des cristaux de ce sel était aussi beaucoup retardé ; il était accompagné d'une recalescence qui diminuait progressivement, à mesure que les mélanges devenaient plus riches en Cl^2Pb.

TABLEAU IV. — Cl^2Gl — Cl^2Pb.

$GlCl^2$ en molécules 0/0	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques en sec. par gr.
0	498°	»	»
20	448	279°	7,5
30	394	279	10
40	337	292	20
52,3	302	292	19
60	325	290	15
70	352	292	10
77,5	357	276	7,5
85	361	274	4
92,5	380	279	3
100	404	»	»

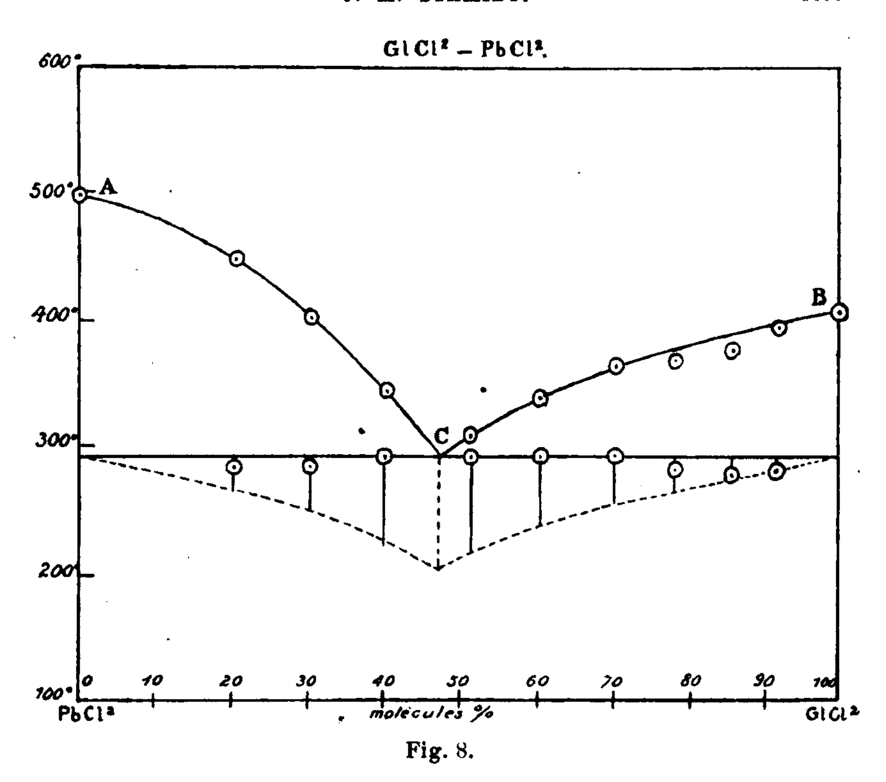


Fig. 8.

Système Cl^2Gl — ClTl.

J'ai préparé le chlorure de thallium en le précipitant par l'acide chlorhydrique dans la solution nitrique du métal commercial. Le chlorure a été séché à l'étuve à 120°. Son point de fusion se trouvait placé à 432°.

Le diagramme relatif à ce système (*fig.* 9) se divise en trois parties. Le liquidus présente un point maximum en C correspondant à 33 mol. 0/0 de Cl^2Gl ; un autre maximum se place au point E d'abscisse 66. Il y aurait donc deux combinaisons, l'une $GlCl^4Tl^2$, répondant au type que nous avons rencontré précédemment dans les mélanges avec les chlorures alcalins ou avec le chlorure de baryum, l'autre correspondant à la formule Gl^2Cl^5Tl ; ce serait un peutachlorodiglucinate de thallium comparable aux complexes Hg^2Cl^5Cs, obtenu par Wells (1), $Hg^2Cl^5K,2H^2O$, décrit par Tourneux (2), et aux pentachlorodimercurates d'alcoylammoniums étudiés par Topsöe (3).

Examinons séparément chaque partie du diagramme.

La première, correspondant aux mélanges contenant de 0 à

(1) WELLS, *Am. Journ. Soc.*, 1892, t. **44**, p. 221.
(2) TOURNEUX, *Ann. de chim.*, 1919, t. **11**, p. 225.
(3) TOPSÖE, *Overs. Vidensk. Selsk. Forh. Copenh.*, 1882.

33 mol. 0/0 de Cl^2Gl, est relative au système ClTl-$GlCl^4Tl^2$; la branche AB figure les dépôts de ClTl, la branche BC ceux du composé $GlCl^4Tl^2$. Le poiut B indique la composition de l'eutectique formé par ces deux sels. Cet eutectique renferme 18 mol. de Cl^2Gl pour 82 de ClTl; son point de fusion est à 370°. Le point C représente la température de fusion, 458°, du corps $GlCl^4Tl^2$ pur; on voit qu'il fond sans se décomposer et à une température qui est supé-

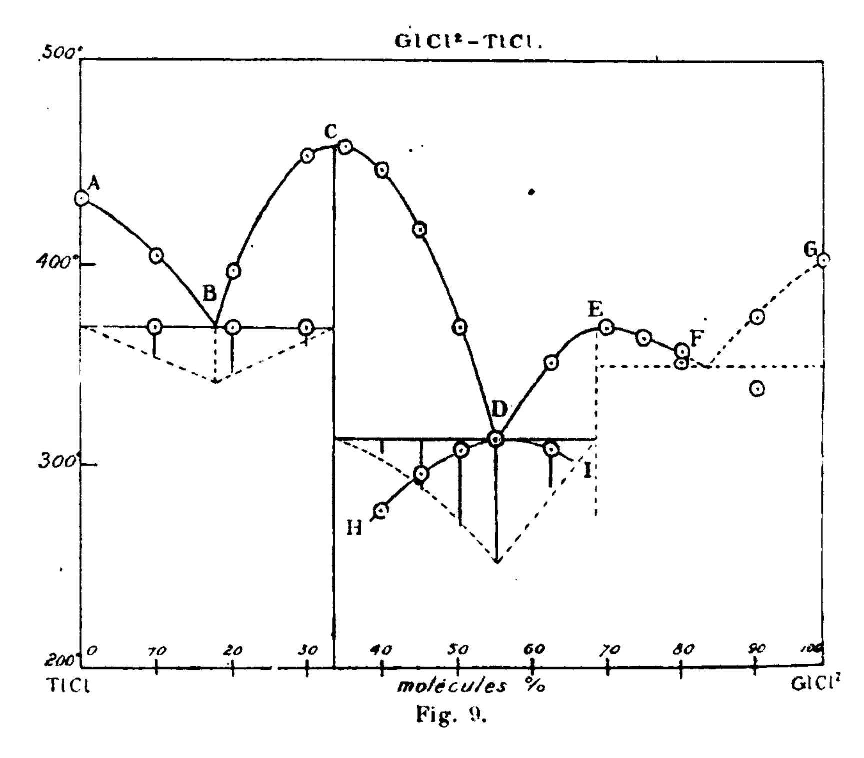


Fig. 9.

rieure aux points de fusion des chlorures simples par l'union desquels il est formé.

L'apparition d'un maximum en E, correspondant à un composé de formule Gl^2Cl^5Tl, était imprévue. Cependant, la courbe DEF est hors de doute, attendu que la répétition des mesures dans cette partie du diagramme n'a fait qu'accumuler les mêmes résultats. Les points de cette courbe s'accusaient d'ailleurs, sur les courbes de refroidissement, avec une netteté remarquable. Ils étaient caractérisés par une recalescence considérable allant jusqu'à 50°.

Le solidus HDI, indiquant la solidification de l'eutectique $GlCl^4Tl^2$-Gl^2Cl^5Tl, présente une ressemblance frappante avec les courbes caractéristiques des transformations s'opérant dans les masses solides. Aussi ai-je été tenté, un moment, de le considérer comme l'indice de la transformation que subit le Cl^2Gl se refroidissant seul plutôt que de le regarder comme le résultat d'une curieuse coïncidence de phénomènes de retard. Pourtant l'absence d'un troisième

accident sur les courbes de refroidissement — accident très marqué, par exemple, dans le cas du chlorure de cadmium —, la rencontre en D de la courbe Hi avec le liquidus, la considération, enfin, de la longueur des paliers d'arrêt m'ont semblé rendre cette hypothèse insoutenable.

La courbe DEF est le lieu des points de solidification commençante du complexe Gl^2Cl^5Tl; celui-ci formerait avec Cl^2Gl, se déposant le long de GF, un eutectique contenant, comme l'indique le point F, environ 85 mol. de Cl^2Gl pour 15 de ClTl et fondant vers 350°. Il faut toutefois convenir que, sauf deux cas, je n'ai pu trouver plus d'un accident, d'ailleurs extrêmement net, sur les courbes individuelles.

Disons encore que l'affinité unissant Cl^2Gl et ClTl doit être particulièrement grande, à en juger par la facilité relative avec laquelle ils se dissolvent l'un dans l'autre et par la faible tension de vapeur du Cl^2Gl dans ses mélanges avec ClTl, portés à haute température.

Système Cl^2Gl — Cl^2Cd.

Le point de fusion du deuxième constituant de ces mélanges se trouvait situé à 570°. La volatilité du chlorure de cadmium n'a pas introduit de difficultés particulières dans ces mesures. Les résultats de cette série d'expériences sont réunis dans le tableau V; la

TABLEAU V. — Cl^2Gl-Cl^2Cd.

$GlCl^2$ en molécules 0/0	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Température de transformation	Durée des paliers eutectiques en sec. par gr.
0	570°	»	»	»
20	549	316°	»	< 5
30,7	524	322	252°	< 5
40,5	498	326	273	7
49,5	466	326	286	5
62	426	326	293	8
70	398	326	298	7
80	346	327	300	9
90	355	340	278	9
95	372	318	273	7
100	401	»	300	»

figure 10 montre le diagramme d'ensemble. L'eutectique se distingue par sa teneur élevée (85 mol. 0/0, point C) en Cl^2Gl; il fond à 327°. Les paliers eutectiques étaient peu nets et très inclinés.

J'ai été surpris, connaissant la tendance du chlorure de cadmium

à former des chlorures doubles, de me trouver en présence d'un système si simple.

La courbe DE doit être attribuée, sans doute, à la transformation du chlorure de glucinium à l'état solide, indiquée dans la figure 2 ; car la courbe de refroidissement du chlorure de cadmium pur ne montrait pas d'autre accident que le palier de solidification. Au

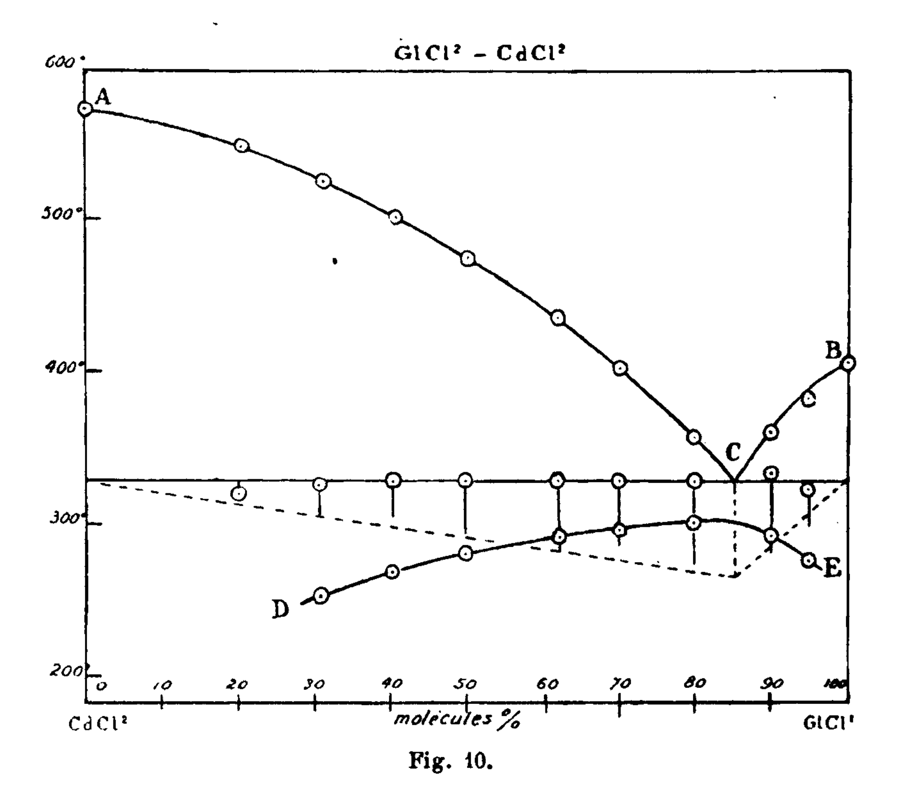


Fig. 10.

surplus, la courbe DE a son maximum vers 300°, qui est la température de transformation du chlorure de glucinium ; elle paraît l'atteindre pour le mélange ayant la composition eutectique. Les points de transformation correspondaient, néanmoins, à des effets thermiques sensiblement plus faibles que celui observé pour le chlorure de glucinium seul.

En résumé, l'analyse thermique des mélanges de chlorure de glucinium anhydre avec les divers chlorures métalliques qui viennent d'être passés en revue m'a donné les résultats suivants :

1° Au point de vue de l'accroissement de fusibilité, qui était l'un des objets pratiques de cette recherche, il a été reconnu que le chlorure de sodium est de tous les chlorures étudiés le plus efficace et celui qui donne avec Cl^2Gl les mélanges les plus fusibles. Avec

41,3 parties de ClNa et 58,7 parties de Cl^2Gl, on obtient un mélange fondant à 215°;

2° Le chlorure de glucinium ne forme des cristaux mixtes avec aucun des chlorures étudiés, sauf peut-être avec le chlorure de magnésium ;

3° Le chlorure de glucinium se combine avec les chlorures alcalins, le chlorure de baryum et le chlorure thalleux en donnant des chloroglucinates du type : $GlCl^4M^2$. On notera que ce genre de sels est représenté dans la série des fluoglucinates par des combinaisons bien connues, très stables, qu'on peut même isoler par voie humide. Parmi ces chlorosels, seul celui de thallium est fusible sans décomposition.

4° En outre, dans le cas de ClTl, l'analyse thermique met en évidence un complexe de formule particulière, Gl^2Cl^5Tl, fusible aussi sans décomposition et qu'on ne retrouve dans aucun autre cas ;

5° Par contre, on ne voit nulle part apparaître des combinaisons du type $GlCl^3M$.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.)

N° 167. — Propriétés des solutions salines saturées à 100° par M. Maurice PRUD'HOMME.

(18.11.1926.)

On doit à Tammann de nombreuses déterminations de la diminution de tension de la vapeur, ou plus simplement de la *dépression*, D en mm., et des poids *g* en gr. correspondants de sels dissous dans 100 gr. d'eau, à la temp. de 100°.

Les tables qui donnent la teneur des solutions salines saturées à diverses temp. et en particulier à 100°, ont été établies par de nombreux savants, parmi lesquels nous citerons tout spécialement Etard, qui a proposé de définir les solubilités par les poids G de la substance dissoute contenus dans 100 gr. de la solution saturée (1). Entre *g* et G on a les relations :

$$g = \frac{100\,G}{100 - G} \qquad G = \frac{100\,g}{100 + g}$$

Ces tables sont dressées d'après la définition de Etard et permettent donc de calculer *g*, pour la temp. de 100°. Comme le rapport $\frac{D}{g}$ suit une marche régulière, descendante ou ascendante, la valeur *v* minima de D*v* pour la solution saturée, s'établira par extrapolation au moyen de cette valeur de *g*. La dépression étant D, la tension de vapeur est 760-D*v* (2).

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1894, t. 2, p. 503.

(2) Les données numériques sont tirées des *Landolt's Phys. Chem. Tabellen*, 1912, p. 414 pour les dépressions et p. 455 pour les solubilités.

Le but de ce travail est de montrer qu'entre D, *g* ou G, et M poids mol. des sels, il existe des relations, qui se vérifient pour les sels correspondants de deux métaux, appartenant à la même famille ou à la même période de la classification de Mendéleieff, par ex. : Li, Na, K, Rb ; Gl, Mg, Zn, Cd, Cu ; Ca, Ba, Sr ; Mn, Fe, Co, Ni. Nous comparerons d'abord les chlorures de K et Na :

$KCl = 74,5$				$NaCl = 58,5$		
g	D	$\frac{D}{g}$		*g*	D	$\frac{D}{g}$
4,84	15,2	3,1		11,55	50,3	4,3
19,30	63,2	3,2		22,57	107,1	4,7
27,44	92,1	3,3		27,99	135,6	4,8
51,21	170,7	3,3		35,91	187,5	5,2
Sat. 56,00	186,0	3,3		*Sat.* 39,40	205,7	5,2
$G = 35,9$	$100 - G = 64,1$			$G = 28,3$	$100 - G = 71,7$	

On trouve :

$$\frac{Dg}{M} \quad \text{ou} \quad \frac{DG}{M(100-G)} = 139 \text{ et } 138 \text{ diff. } 0,7\ 0/0$$

$$\frac{G}{M} = 0,481 \text{ et } 0,483 \text{ diff. } 0,4\ 0/0$$

Les dépressions sont proport^les^ au nombre des moléc. dissoutes.
Les poids des sels dissous sont proport^ls^ à leurs poids moléc.

Pour les sels qui vont suivre, on ne donnera plus les valeurs de *g* et de D, mais seulement celles des diverses variables qui entrent en jeu.

$KNO^3 = 101$	$g = 246$	$D = 273$
$NaNO^3 = 85$	$g = 180,8$	$D = 312,7$

On trouve, comme pour les chlorures :

$$\frac{Dg}{M} \quad \text{ou} \quad \frac{DG}{M(100-G)} = 663 \text{ diff. } 0$$

Le chlorure et le nitrate de rubidium se rattachent étroitement aux sels correspondants de K et Na :

$RbCl = 120,9$	$G = 58,14$	$D = 285,5$
$RbNO^3 = 147,5$	$100 - G = 18,1$	$D = 536$

On trouve pour le premier $\frac{DG}{M} = 137$, c'est-à-dire le nombre que les chlorures de K et Na ont donné avec une formule qui renferme le facteur (100 - G) en plus au dénominateur.

Pour le nitrate, on a $\frac{D\,(100-G)}{M} = 659$ nombre très voisin de 663

trouvé pour les nitrates de K et Na, avec une formule analogue.

Entre les chlorures de Li et Rb il existe une relation concernant les solubilités :

$$LiCl = 42,5 \qquad G = 57,2 \qquad 100 - G = 42,8$$
$$RbCl = 120,9 \qquad G = 58,14 \qquad 100 - G = 41,86$$

Cette relation est :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0,5\ 0/0$$

Nous reprendrons la série des sels de K et Na :

$$KClO^3 = 122,5 \qquad g = 56 \qquad D = 90$$
$$NaClO^3 = 106,5 \qquad g = 203 \qquad D = 369,7$$

On trouve :

$$\frac{DM}{g} = 191 \text{ et } 194 \quad \text{diff. } 1\ 0/0$$

Pour les chlorures et nitrates de K et Cl on a trouvé $\frac{Dg}{M} = C^{te}$, mais il y a lieu de remarquer que pour ces deux séries de sels $\frac{D}{g}$ va croissant avec g, tandis que pour les chlorates ce rapport décroît quand g augmente :

$$KBrO^3 = 167 \qquad 100 - G = 66,8 \qquad 760 - D = 693,8$$
$$NaBrO^3 = 151 \qquad 100 - G = 52,4 \qquad 760 - D = 598,8$$

La relation est :

$$\frac{M(760 - D)}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,5\ 0/0$$

$$KBr = 119 \quad G = 51,2 \quad 100 - G = 48,8 \quad D = 234 \quad 760 - D = 526$$
$$NaBr = 103 \quad G = 54,8 \quad 100 - G = 45,2 \quad D = 394 \quad 760 - D = 366$$

On trouve les 3 relations :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0,8\ 0/0 \qquad \frac{MG}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0$$

$$\frac{MD(760 - D)}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,3\ 0/0$$

$$K^2SO^4 = 174 \qquad 100 - G = 80,6 \qquad 760 - D = 724$$
$$Na^2SO^4 = 142 \qquad 100 - G = 70,1 \qquad 760 - D = 686$$

D'où la relation :

$$\frac{(760 - D)(100 - G)}{M} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,8\ 0/0$$

$$K^2CrO^4 = 194,3 \quad G = 44,2 \quad 100 - G = 55,8 \quad 760 - D = 635$$
$$Na^2CrO^4 = 162,1 \quad G = 55,8 \quad 100 - G = 44,2 \quad 760 - D = 482$$

Les chromates donnent lieu aux 2 formules :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0 \qquad \frac{MG(760 - D)}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,2\ 0/0$$

Après cette revue des sels des métaux alcalins, nous examinerons quelques cas des sels des métaux alcalino-terreux :

$CaCl^2 = 111$	$G = 61,4$	$100 - G = 38,6$
$BaCl^2 = 208,3$	$G = 37$	$100 - G = 63$

On en tire :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 1,5\ 0/0$$

$SrBr^2 = 247,5$	$100 - G = 30,8$	$D = 626$	$760 - D = 134$
$BaBr^2 = 297,2$	$100 - G = 40,2$	$D = 256$	$760 - D = 504$

On trouve la relation :

$$\frac{D(760 - D)}{M(100 - G)} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,9\ 0/0$$

$Sr(NO^3)^2 = 211,7$	$100 - G = 49,7$	$760 - D = 601,5$
$Ba(NO^3)^2 = 261,4$	$100 - G = 74,5$	$760 - D = 725,7$

On en déduit :

$$\frac{M(760 - D)}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,5\ 0/0$$

Nous comparerons enfin deux à deux les sels de Gl, Mg, Cu, Zn, Cd :

$GlSO^4 = 105,2$	$G = 49,9$	$760 - D = 502$
$ZnSO^4 = 161,4$	$G = 44$	$760 - D = 673$

D'où la formule :

$$\frac{760 - D}{MG} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,8\ 0/0$$

$MgSO^4 = 120,4$	$g = 74$	$760 - D = 639,6$	$G = 42,5$	$100 - G = 57,5$
$CuSO^4 = 159,6$	$g = 78,5$	$760 - D = 681,6$	$G = 42,4$	$100 - G = 57,6$

D'où on déduit :

$$\frac{760 - D}{g} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,4\ 0/0 \qquad G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0,06\ 0/0$$

$MgSO^4$ 120,4	$G = 42,5$	$760 - D = 639,6$
$CdSO^4$ 208,5	$G = 37,7$	$760 - D = 726,6$

$$(760 - D)G = C^{te} \quad \text{diff. } 0,7\ 0/0$$

$MgSO^4 = 120,4$	$100 - G = 57,5$	$D = 120,4$
$ZnSO^4 = 161,4$	$100 - G = 56$	$D = 88$

On a les 2 relations :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0,8\ 0/0 \qquad \frac{DM}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,4\ 0/0$$

$CuSO^4 = 159,6$	$G = 42,4$	$100 - G = 57,6$	$760 - D = 681,6$
$ZnSO^4 = 161,4$	$G = 44$	$100 - G = 56$	$760 - D = 672$

On a les 2 relations :

$$G(100 - G) = C^{te} \quad \text{diff. } 0,9\ 0/0 \qquad \frac{760 - D}{M(100 - G)} = C^{te} \quad \text{diff. } 0,2\ 0/0$$

$CdSO^4 = 208,5$	$100 - G = 62,3$	$760 - D = 726,6$
$CuSO^4 = 159,6$	$100 - G = 57,6$	$760 - D = 681,6$

D'où l'on tire :

$$\frac{760 - D}{100 - G} = C^{te} \quad \text{diff. } 1,4\ 0/0$$

Enfin, tout à l'extrémité du tableau de Mendéleieff, on trouve $MnCl^2$ et $FeCl^2$, dont les poids moléc. 125,9 et 126,7 sont très voisins. Il en est de même des valeurs de G et 100-G. Aussi obtient-on avec de très faibles écarts :

$$G(100 - G) = C^{te} \qquad \text{et} \qquad \frac{DG}{M} = C^{te}$$

Même remarque pour $CoCl^2$ et $NiCl^2$, dont les poids mol. sont 129,9 et 129,6. D'où les 2 formules :

$$G(100 - G) = C^{te} \qquad \text{et} \qquad \frac{MD}{G(100 - G)} = C^{te}$$

En résumé, les sels en solution aqueuse saturée à 100°, comparés deux à deux, sont liés par une relation analogue à celle de Raoult pour les solutions très étendues, c.-à-d. que la diminution de tension de la vapeur, au point de saturation est fonction de la fraction de molécule dissoute.

La forme de cette relation peut varier, mais se déduit de la formule générale :

$$\frac{M(760 - D)G}{D(100 - G)}$$

dans laquelle un ou plusieurs des facteurs sont supprimés, ou passent du numérateur au dénominateur et inversement.

La relation $G(100 - G) = C^{te}$ se vérifie chaque fois qu'un des deux facteurs se trouve pour chaque sel ne différer que de quelques unités, 4 ou 5 si le produit est voisin de 2500, valeur maxima, correspondant à $G = 50$. Sinon, la différence tombe à 2 unités et même moins, si l'on tient à ce que l'écart entre les deux produits ne dépasse pas 1 0/0.

Le poids de sel dissous sera donc eu raison directe ou inverse du poids du dissolvant. Les chromates de K et Na réalisent un exemple frappant de ce renversement des valeurs, car le G de l'un est égal au (100 — G) de l'autre.

Si l'on remplace dans G (100 — G), G par sa valeur en fonction de *g*, on trouve la formule :

$$\frac{g}{(100+g)^2} = C^{te}$$

qui s'applique à tous les cas. La masse du sel dissous est proportionnelle au carré de la masse totale, sel et dissolvant.

Les propriétés physiques des sels, que nous avons mises en évidence, confirment donc encore la parenté, en ligne directe ou en ligne collatérale, si l'on peut s'exprimer ainsi, des métaux, tels que les a rangés Mendéleieff dans sa classification.

N° 168. — Sur le phénomène de l'évidement de barreaux de tungstène par fusion centrale ; par M. Paul WOOG.

(9.10.1926.)

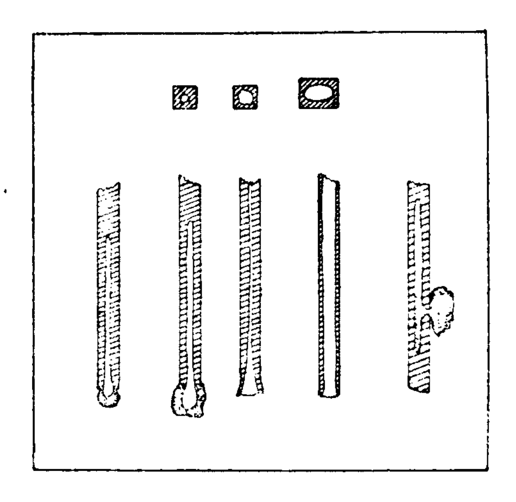
Pour réaliser le tréfilage du tungstène, il est nécessaire d'agglomérer au préalable les grains de métal réduit dans l'hydrogène, de manière à en former des baguettes rectangulaires ayant en général une vingtaine de centimètres de longueur et 6 à 6mm,5 de largeur et de hauteur. Cette opération s'effectue dans des moules en acier sous une très forte pression. Les barreaux fragiles ainsi obtenus sont consolidés par une cuisson à environ 1300° dans l'hydrogène. Enfin ces baguettes subissent à leur tour un durcissement par chauffage intense dit « concrétion ».

A cet effet, chaque barreau est placé sous une cloche à doubles parois, refroidie par un courant d'eau, et remplie d'hydrogène sec, ce gaz étant amené de façon continue par le haut de la cloche. Un joint au mercure ferme la cloche à sa partie inférieure. Le barreau est maintenu vertical par un support qui se termine en haut par une pince fixe ; l'extrémité inférieure du barreau est prise dans une pince mobile plongeant dans du mercure, dispositif qui a pour but de permettre la libre contraction de la baguette de tungstène sans gêner le passage du courant électrique de chauffage qui arrive aux deux pinces serrant le barreau. On envoie alors dans le barreau un courant qui est amené progressivement à 1600 ampères sous une douzaine de volts et qui porte, par effet Joule, le barreau à une température voisine de son point de fusion. Ce traitement thermique dure de 25 à 35 minutes et s'accompagne d'un retrait des barreaux d'environ 40 0/0 en volume et 14 0/0 en longueur.

L'intensité du courant qui a été indiquée correspond à une température du barreau voisine de son point de fusion (3655° absolus), mais cependant assez inférieure à ce point pour que la forme du barreau ne se trouve pas altérée.

Or s'il se produit quelque irrégularité dans le réglage de l'ap pareil ou du courant, la température de fusion du tungstène peut être atteinte et, dans ce cas, on observe la rupture du barreau en deux parties, la coupure se produisant, avec formation d'un arc éphémère, au point le plus échauffé. Les extrémités sectionnées montrent nettement l'aspect du métal fondu.

Mais on constate que, le plus souvent, la fusion du métal se produit dans des conditions tout à fait particulières. En effet, si la rupture du barreau est bien causée par la fusion totale de celui-ci à un niveau déterminé, on peut voir que cette fusion du métal ne s'est pas limitée à la section droite rompue; l'âme du barreau — à l'exclusion de la surface — a également subi la fusion, si bien qu'une fois le barreau rompu, sa portion axiale qui se trouve encore à l'état liquide, s'écoule sous l'effet de la pesanteur, donnant ainsi naissance à un véritable tube de tungstène à parois plus ou moins épaisses et de longueur variable. Parfois la partie centrale liquide rompt latéralement la paroi encore solide du barreau : elle forme alors une hernie à l'extérieur. (*Voir figure.*)



Cette enveloppe tubulaire solide, qui dans certains cas arrive à être très mince, subsiste, puisque la rupture du barreau a coupé le courant, et, par conséquent, arrêté l'échauffement. En examinant sous un faible grossissement la gaine solide qui a résisté à la fusion, on remarque autour du canal central une zone annulaire plus brillante due au métal qui a subi un commencement de fusion et où se sont formés de gros cristaux.

On pouvait se demander si, outre le rayonnement, fonction de la 4e puissance de la température absolue, le simple contact de la surface des barreaux avec l'hydrogène — gaz possédant une conductibilité particulièrement grande (1) — pouvait entraîner un refroidissement suffisant pour expliquer la formation des tubes de tungstène.

(1) Cf. MAGNUS, *Pogg. Ann.*, 1861, t. **112**, p. 497.

Fallait-il, au contraire, invoquer un mécanisme plus actif, et, en particulier, la formation d'hydrogène atomique?

Langmuir (1) a en effet montré que la conductibilité thermique de l'hydrogène présentait aux températures élevées des valeurs tout à fait remarquables. Il a constaté que la quantité de chaleur transmise par convection et conduction était proportionnelle à la puissance 1,9 de la température absolue du corps chaud, à toutes températures et pour tous les gaz, sauf pour l'hydrogène. Dans ce dernier gaz, la déperdition suit bien la loi précédente jusque vers 1700° absolus, mais au-delà elle s'en écarte rapidement pour devenir proportionnelle à la 5e puissance de la température absolue entre 2600° et 3400° absolus. Ainsi à 3400° abs., la conductibilité thermique de l'hydrogène est 23 fois celle de l'azote prise dans les mêmes conditions. Langmuir a interprété ce caractère particulier de l'hydrogène en admettant la formation d'hydrogène atomique, la dissociation de l'hydrogène moléculaire s'effectuant avec une absorption de 98.000 petites calories par molécule gramme (2^gr^,016). A 3600° abs., le degré de dissociation serait de 0,361.

Afin de vérifier si la formation d'hydrogène atomique intervenait dans le phénomène que nous décrivons, nous nous sommes proposé de comparer la fusion de barreaux de tungstène dans l'hydrogène et dans un autre gaz tel que l'azote. Nous avons pu réaliser cette expérience grâce à l'amabilité de M. Saurel, Administrateur-délégué de la Compagnie des Lampes, que nous remercions très vivement d'avoir bien voulu mettre à notre disposition le matériel et les moyens d'action nécessaires (2).

Les essais ont porté sur des barreaux de $6^{mm},5 \times 6^{mm},5$ qui furent d'abord uniformément concrétés pendant 25 minutes dans l'hydrogène, comme il a été dit plus haut, puis refroidis. Ces barreaux furent ensuite chauffés dans le gaz choisi, au moyen du dispositif employé pour la concrétion, et à un régime augmentant de 200 ampères toutes les 30 secondes, puis de 25 ampères seulement toutes les 30 secondes, lorsqu'on se rapprochait du point de fusion. La fusion se produisait en chassant parfois une partie du gaz renfermé dans l'appareil et en projetant le mercure formant joint au bas de la cloche. Voici les derniers chiffres notés juste avant la fusion : le trouble apporté par cette fusion n'a pas permis d'enregistrer les indications des appareils de mesure à ce moment extrême.

Dans l'hydrogène.		*Dans l'azote.*	
1675^A	1700^A	1400^A	1425^A
$14^V,1$	$14^V,4$	$11^V,5$	12^V
23.517^W	24.480^W	16.100^W	17.100^W

Les barreaux chauffés dans l'azote se sont recouverts d'une pelli-

(1) Langmuir, *General Electric Review*, 1926, **t. 29**, p. 153.

(2) Nous adressons tous nos remerciements à MM. Gervaise, Auguste Petit et Fanelli, Ingénieurs de la Compagnie des Lampes, dont le concours nous a été des plus précieux.

cule d'oxydes, ce gaz, bien que pur, n'ayant probablement pas été assez desséché.

Le phénomène de l'évidement axial des barreaux s'est produit dans tous les cas, que ceux-ci aient été chauffés dans l'hydrogène ou dans l'azote : les différences relevées sont trop faibles pour autoriser une interprétation. On peut donc dire que le refroidissement superficiel des barreaux, tant par l'effet du rayonnement que sous l'influence de la convection et de la conduction, est toujours suffisant — dans les conditions où nous nous sommes placé — pour permettre au centre des barreaux de prendre une température plus élevée et atteignant le point de fusion du métal.

Par contre, on notera la différence considérable d'énergie (7000 w. environ) nécessaire pour fondre les barreaux dans l'hydrogène ou dans l'azote. Cet écart, qui est de l'ordre de 29 0/0 est à rapprocher du taux de 23 0/0 indiqué par Langmuir comme différence entre les conductibilités de l'hydrogène et de l'azote à 3400° absolus, température inférieure à celle du point de fusion du tungstène que nous atteignons.

Il nous semble donc probable que les résultats ci-dessus traduisent aussi la formation d'hydrogène atomique au contact des barreaux de tungstène chauffés.

N° 169. — Note sur la théorie de la réaction explosive; par M. H. MURAOUR.

(23.10.1926).

Dans de précédentes notes (voir *Bulletin* t. **39**, p. 841-846, 981-1115), nous avons formulé quelques hypothèses relatives à la propagation des réactions explosives, hypothèses que nous nous proposons aujourd'hui de préciser et de généraliser.

Nous admettrons qu'il existe pour chaque molécule explosive (nitroglycérine, nitrocellulose, azoture de plomb etc...) une température de décomposition bien déterminée, indépendante de la manière dont s'effectue le chauffage, indépendante également de la pression. A cette température la molécule subit une décomposition totale, elle s'écroule brusquement, en un temps extrêmement court, si court que nous pouvons considérer cet écroulement et le regroupement des atomes qui lui succède, comme pratiquement instantané (1). Si nous connaissons la température de décomposition d'un explosif et sa chaleur spécifique, nous pouvons calculer, exprimée en calories, l'énergie nécessaire pour mettre la molécule explosive hors d'équilibre. C'est là une caractéristique très impor-

(1) La caractéristique de la molécule explosive nous semble justement être cet écroulement instantané de l'édifice moléculaire, accompagné d'un dégagement de chaleur produit soit par la décomposition elle-même (corps endothermiques) soit par la recombinaison des atomes sous forme de CO^2-H^2O-CO.

tante qu'il serait désirable de voir fixer le plus exactement possible (1).

Partant de cette hypothèse d'une température de décomposition, considérée comme une constante bien déterminée, nous allons examiner 3 modes de décomposition :

1° Le chauffage lent de l'explosif (par exemple dans un tube à essais plongé dans un bain d'huile) ;

2° L'inflammation en vase clos;

3° La détonation.

1° *Chauffage lent de l'explosif.*

Prenons le cas le plus simple, celui du chauffage de l'azoture de plomb, composé endothermique, dont la décomposition ne donne naissance qu'à des éléments, plomb et azote, qui ne réagisseut pas entre eux. D'après l'hypothèse formulée on pourrait s'attendre à n'observer une décomposition qu'au moment précis où la température de décomposition est atteinte. En réalité, on observe un dégagement gazeux bien au-dessous de cette température, ce dégagement augmente rapidement d'importance avec l'élévation de la température, jusqu'au moment où toute la masse se décompose brusquement. On compare ordinairement ce phénomène à l'accélération d'une réaction chimique sous l'influence d'une élévation de température. Le phénomène nous semble ici nettement différent de celui d'une réaction entre les molécules d'un gaz liquide où l'élévation de la température a pour effet d'augmenter le nombre de rencontres entre les molécules. (Remarquons d'ailleurs qu'il ne peut être question d'une réaction entre Pb et N^2). Le fait observé doit recevoir l'explication suivante :

De même que dans un gaz, maintenu à température constante, les molécules n'ont pas toutes la même température, c'est-à-dire la même vitesse et qu'il existe des molécules « chaudes » et des molécules « froides », la température moyenne s'effectuant suivant la loi de Gauss, de même dans l'explosif chauffé l'énergie fournie par la source calorifique n'est pas répartie d'une façon uniforme. Certaines molécules reçoivent donc une énergie supérieure à la moyenne (2). Lorsque pour ces molécules l'énergie absorbée

(1) Si nous admettons pour la nitroglycérine une température de décomposition de 200° et une chaleur spécifique de 0,85 l'énergie nécessaire pour mettre hors d'équilibre une molécule gr. serait de 15,9 calories gr.

Il y a probablement une relation entre la disposition des atomes et l'énergie nécessaire pour mettre hors d'équilibre une molécule explosive. Il est par exemple remarquable que le tétranitropentaerythrite, qui possède certainement une formule symétrique, présente justement une stabilité toute particulière. Une étude à l'aide des rayons X de la constitution des molécules explosives serait particulièrement intéressante.

(2) Considérons un nombre N de molécules d'un corps explosif (le cas est d'ailleurs le même pour un corps non explosif) portées à une température *t quelle que soit la nature du composé*. il y aura tou-

correspond à l'énergie exigée pour la mise hors d'équilibre de l'édifice moléculaire, celui-ci s'écroule. Le nombre des molécules privilégiées sera naturellement d'autant plus grand que la température moyenne de l'explosif sera plus voisin de la température de décomposition. Remarquons qu'en se décomposant chaque molécule dégage de la chaleur qui se répartit entre les autres molécules non encore décomposées. A partir du moment où les pertes par convection et rayonnement ne compensent plus cet apport de calories, il y a élévation rapide de la température suivie de la décomposition explosive de toute la masse.

On comprend dans ces conditions que pour un chauffage lent de l'explosif on puisse trouver une température apparente de décomposition inférieure à la température réelle. La température que l'on détermine est en effet celle de l'enceinte, or, par suite de l'apport de calories, dû à la décomposition des molécules privilégiées, la température de l'explosif peut être très nettement supérieure à celle de cette enceinte. De même en opérant le chauffage de l'explosif sous pression on pourra constater parfois un abaissement apparent de la température de décomposition, la pression s'oppose en effet au dégagement rapide des produits gazeux, produits qui sont à haute température et cèdent aux molécules non encore décomposées d'autant plus de calories qu'ils restent plus longtemps en contact avec la masse de l'explosif (1).

Nous n'avons jusqu'ici envisagé qu'un cas particulièrement simple, celui de l'azoture de plomb. Le phénomène est plus compliqué pour d'autres molécules explosives, nitroglycérine, nitrocellulose, trinitrotoluène par exemple. L'expérience montre que, chauffées lentement, les molécules de ces explosifs sont susceptibles de différents modes de décomposition. Il se produit, à température relativement basse, un écroulement partiel de la molécule, avec formation de produits gazeux, différents de ceux observés dans l'explosion proprement dite et d'un *résidu solide non explosif*. Si au contraire, l'échauffement de l'explosif est rapide, cette première réaction, relativement lente, n'a pas le temps de se produire et on atteint de suite la température réelle de décomposition avec écroulement total de la molécule. Le premier mode de décomposition ne joue donc en fait aucun rôle dans la réaction explosive proprement dite.

Un cas particulier est celui du chauffage lent des éthers nitriques (nitrocellulose, nitroglycérine), non seulement ces molécules sont susceptibles de subir, à température relativement basse, un écrou-

jours le même nombre de molécules n qui posséderont une température t' supérieure, ou inférieure à t. La répartition autour de la température moyenne étant indépendante de la nature de la molécule.

L'énergie absorbée doit exister dans le corps solide sous forme d'énergie de vibration et c'est au moment où l'amplitude de la vibration devient trop grande que la molécule s'écroule.

(1) Suivant le dispositif expérimental utilisé, cette action peut ou non se produire. Dans les expériences de Tammann, la température de décomposition de la nitroglycérine n'a pas été influencée par des pressions de l'ordre de 2500 atm.

lement partiel, mais de plus les produits gazeux formés. contenant du NO, sont susceptibles, en présence de l'air, d'exercer une action catalytique sur la décomposition. Remarquons que cette action catalytique n'a pas pour effet d'abaisser la quantité d'énergie nécessaire pour la mise hors d'équilibre de la molécule (une poudre imprégnée de HCl gazeux et rendue ainsi très instable ne brûle pas plus vite en vase clos que la même poudre non traitée, elle brûle même un peu plus lentement, HCl présent jouant le même rôle que de l'humidité). L'action catalytique semble consister en une hydrolyse de l'éther nitrique.

En résumé ces deux phénomènes, écroulement partiel de la molécule avec formation d'un résidu solide non explosif, action catalytique des produits de décomposition, peuvent être négligés dans tous les cas où l'explosif est porté rapidement à sa température de décomposition : chauffage rapide de l'explosif, combustion sous pression à la bombe ou détonation. Nous retombons alors sur un phénomène simple analogue à celui de la décomposition de l'azoture de plomb.

2° *Décomposition en vase clos sous pression.*

Lorsqu'un explosif est enflammé en vase clos, par une amorce de poudre noire par exemple, les molécules de l'explosif non encore décomposées sont portées à leur température de décomposition par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées. Si nous admettons que, vis-à-vis de l'apport d'énergie par convection, l'apport d'énergie par rayonnement est négligeable, ce qui est le cas général dès que la pression devient notable, et si nous admettons que la température des gaz dégagés est indépendante de la pression, ce qui est vrai lorsqu'il n'y a pas dépôt de carbone, la vitesse de combustion d'un explosif ne dépendra que de deux facteurs :

a) La pression des gaz dégagés, car le nombre de chocs de molécules par centimètre carré de surface est proportionnel à la pression.

b) La surface offerte par l'explosif au choc des molécules gazeuses.

Pour les explosifs pulvérulents ou comprimés cette surface est fort mal déterminée, car même à l'état comprimé, on ne peut les considérer comme imperméables aux gaz. (Dans le cas de la poudre noire, il faut en outre faire entrer en ligne de compte la pénétration dans la masse, sous l'influence de la pression, des sels fondus, produits de la réaction). Dans ces conditions les essais à la bombe ne peuvent fournir que des coefficients empiriques. Les poudres épaisses à la nitrocellulose, type poudres B, se prêtent également fort mal à l'étude de la combustion sous pression par suite de leur manque d'homogénéité. Pour ces poudres la surface, partiellement dégélatinisée par les trempages, brûle plus rapidement que le centre. Ici aussi les essais à la bombe ne peuvent fournir que des coefficients empiriques, fort utiles pour l'utilisation de ces poudres dans les armes, mais dont on ne peut tirer une loi physique précise. Les seules poudres qui se prêtent bien à une étude

vraiment exacte des lois de combustion sont les poudres tubulaires du type dit sans dissolvant (1). On peut admettre que ces poudres, parfaitement gélatiuisées, sont imperméables aux gaz, qu'elles brûlent rigoureusement par couches parallèles et que la surface d'émission du tube reste pratiquement constante pendant toute la combustion. L'étude que nous avons entreprise avec diverses poudres de ce type, possédant des températures d'explosion très différentes a montré que la vitesse de combustion était, pour tous les échantillons, proportionnelle à la pression, les résultats expérimentaux étant en parfait accord avec l'hypothèse que la surface de la poudre est portée à sa température de décomposition par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées. (Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. **39**, p. 841-846, 981-1115).

Le fait que l'aire de la courbe pression-temps reste pour une poudre constante à toute densité de chargement, montre bien que la vitesse de combustion dépend uniquement du nombre des calories cédées, par les gaz, par cmq. à la surface de la poudre et qu'il n'y a pas d'influence de la pression sur la vitesse de réaction entre les atomes. Si la pression accélérait cette vitesse de réaction d'une façon sensible l'*aire devrait être plus faible à forte pression.* Or, on observe plutôt une très légère augmentation de l'aire pour les fortes densités de chargement, due sans doute à ce qu'en haute pression (faible durée de combustion) le complément d'énergie apporté par le rayonnement calorifique de la masse gazeuse (complément proportionnel au temps) est encore plus faible que pour les basses densités de chargement (grande durée de combustion).

La constance de l'aire de la courbe pression-temps à toute densité de chargement avait déjà été signalée par Krupp-Schmitz (2) comme une loi empirique; cette constance remarquable trouve ici son explication physique, elle résulte de ce que l'énergie à fournir par cmq à une poudre pour la décomposer sur toute son épaisseur est une constante et que cette énergie est fournie uniquement par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées (3).

3° *Détonation*.

Sans vouloir entrer dans le détail de la théorie, fort complexe, du régime détonant, signalons cependant que dans la détonation,

(1) Ces poudres contiennent environ 27 0/0 de nitroglycérine, 4 à 6 0/0 de centralite et 27 0/0 de coton poudre à 11,7 0/0 d'azote.

(2) KRUPP-SCHMITZ a démontré la constance de l'aire pour les poudres du type normal à la nitroglycérine; nous avons montré que cette constance se vérifiait également pour les poudres à haute température (forte teneur en nitroglycérine) et pour les poudres à très basse température d'explosion (forte teneur en centralite).

(3) SCHMITZ a aussi fait remarquer que l'aire reste constante non seulement dans le tir à la bombe mais aussi dans le tir au canon, cette dernière conclusion se déduit immédiatement de la théorie que nous avons formulée. Quelle que soit la vitesse avec laquelle se déplace le projectile, l'énergie à fournir par cmq à la poudre pour la porter sur toute son épaisseur à sa température de décomposition, reste constante. Il en résulte que l'aire de la courbe pression-temps, entre l'allumage et le moment où la poudre est complètement brûlée, doit rester constante.

la molécule de l'explosif n'est pas portée à sa température de décomposition par le choc des molécules gazeuses mais que l'énergie nécessaire pour mettre la molécule hors d'équilibre est fournie par le passage de l'onde explosive, entretenue elle-même par la décomposition de l'explosif. Ce qui distingue, à notre avis, la combustion en vase clos de la détonation, ce n'est donc pas une différence dans la *vitesse de réaction* mais une différence dans la vitesse avec laquelle la molécule est portée à sa température de décomposition.

Dans le cas d'un explosif brûlant en CO^2, H^2O, CO et H^2, sans dépôt de carbone, c'est-à-dire donnant naissance à des composés dont l'équilibre n'est pas influencé par la pression, il est même très probable que la vitesse d'écroulement de la molécule et de recombinaison des atomes reste sensiblement la même dans la détonation et dans la combustion en vase clos.

N° 170. — Remarques sur l'hydrolyse comparée des acides glycérophosphoriques α et β par les agents chimiques et les ferments; par MM. Paul FLEURY et Zaharie SUTU.

(15.11.1926.)

La constitution des deux acides glycérophosphoriques α et β peut être considérée comme bien établie, surtout depuis les travaux de O. Bailly (1). Les deux acides se différencient par la nature de la fonction alcool éthérifiée, primaire pour l'acide α, secondaire pour l'acide β. Il devrait donc être possible, semble-t-il, de mettre en évidence cette différence de constitution par l'étude comparée de leur hydrolyse. Or, ce même auteur (*loc. cit.*) a étudié leur hydrolyse spontanée en solution aqueuse à 88° et a constaté que la vitesse de saponification était pour les deux acides sensiblement la même.

Nous avons pensé qu'il y avait intérêt à pousser plus loin cette étude en comparant l'hydrolyse de ces deux corps par les acides, les alcalis et les ferments.

Technique. — Dans ce but, nous avons déterminé l'acide phosphorique libéré au bout de temps identiques dans deux solutions d'égale concentration des deux acides α et β additionnés respectivement des mêmes quantités de réactif et maintenues à la même température. Le phosphore libéré était dosé par la méthode de Copaux, cette méthode, légèrement modifiée, se prêtant parfaitement, comme nous l'avons constaté, au dosage de l'acide phosphorique même en présence de quantités importantes d'acide glycérophosphorique et ce dernier corps n'étant en pratique nullement attaqué par le réactif de Copaux dans les conditions de nos expériences (2).

(1) Recherches sur la constitution des éthers phosphoriques de la glycérine. *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1916.

(2) Voir sur ce sujet un mémoire en cours d'impression dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* « Essais des glycérophosphates par la méthode de Copaux ».

Résultats : 1° *Hydrolyse par les acides.* — On soumet à l'ébullition pendant des temps variables deux solutions l'une de l'acide α, l'autre de l'acide β à 1 gr. par litre (en P^2O^5) additionnées d'acide chlorhydrique à des concentrations variables (exprimées en cc. d'acide de D = 1,17). Les résultats sont exprimés en mgr. de P^2O^5 libérés pour 100 mgr. de P^2O^5 total :

Temps d'ébullition	Acide chlorhydrique à 10 p. 100		Acide chlorhydrique à 20 p. 100	
	Acide α	Acide β	Acide α	Acide β
2 heures	0.0	0.0	0.98	1.09
4 —	0.35	0.35	3,20	3.20
8 —	1.09	1.09	4.85	4.70

2° *Hydrolyse par les alcalis.* — Le mode opératoire est le même. La quantité de soude est de 20 cc. de lessive de D = 1,33 pour 100 cc. de liquide total. Même au bout de 8 h. d'ébullition, l'addition de réactif de Copaux ne provoque aucune séparation. Seule, l'apparition d'une légère teinte jaune indique une libération d'acide phosphorique en *très faible quantité* (au-dessous du millième).

3° *Hydrolyse par les ferments.* — Nemec (1) a montré que de nombreuses graines renferment une diastase susceptible d'hydrolyser l'acide glycérophosphorique mais, à notre connaissance, ni lui ni ceux qui, depuis cette époque, étudièrent cette diastase ne semblent s'être préoccupés de l'influence possible de la nature de l'acide glycérophosphorique soumis à son action. Nous avons pensé à compléter notre étude comparative en amorçant l'étude de ce problème et nous avons utilisé dans ce but la graine de moutarde blanche (*Sinapis alba L.*). A 100 cc. de la solution de glycérophosphate de soude soit α soit β (à 2 gr. par litre exprimés en P^2O^5) on ajoute 5 grammes de semence pulvérisée et 2 cc. de toluène. Après 24 heures de contact à 25°, le liquide, débarrassé des substances protéiques par addition d'acide acétique et de kaolin, est traité à chaud par la mixture magnésienne. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien obtenu est dissous dans 10 cc. d'acide azotique et le volume est complété à 100 cc. On dose dans la liqueur obtenue le phosphore par la méthode de Copaux. On opère de même avec un témoin sans acide glycérophosphorique pour fixer la correction due au phosphore apporté par la graine. Toutes corrections faites, les deux solutions d'acides α et β traitées parallèlement *se sont conduites de façon identique*, et, dans les deux cas, la quantité de phosphore hydrolysé représentait 39 0/0 du phosphore total.

Conclusions. — 1° L'étude de l'hydrolyse des acides glycérophos-

(1) *Biochem. Zeit.*, 1923, t. 137, p. 570.

phoriques α et β, soit par l'acide chlorhydrique, soit par la soude, soit par la graine de moutarde blanche (*Sinapis alba L.*), ne permet dans aucun cas de mettre en évidence une différence dans leur vitesse d'hydrolyse.

2° Il importe, de plus, de noter leur résistance, remarquable pour des éthers-sels, aux agents chimiques d'hydrolyse et tout particulièrement à un alcali tel que la soude (1) et, par opposition, la facilité relative avec laquelle un agent biochimique comme la glycérophosphatase amène leur saponification.

(Faculté de Pharmacie de Paris. Laboratoire de Chimie Biologique.)

N° 171. — Réactions photochimiques dans la série de l'o-nitro-triphénylméthane; par I. TANASESCU.

(19.10.1926).

PARTIE THÉORIQUE.

Dans un mémoire paru dans ce *Bulletin* (2) et concernant le mécanisme des réactions photochimiques de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et de quelques-uns de ses produits de condensations, j'ai montré que l'*o*-nitro-triphénylméthane (I) synthétisé par A. Kliegl (3),

—NO² | C | H   O | =N—OH | C   —N=O | C | OH

(I)   (II)   (III)

s'isomérise sous l'influence de la lumière solaire et se transforme, soit dans un dérivé *o*-quinonique (II) si l'insolation est faite sur une solution neutre (benzène, chloroforme, éther acétique, etc.) soit dans un nitrosocarbinol (III) si le solvant est la pyridine.

(1) J. CAVALIER (*C. R.*, 1898, t. **127**, p. 114) a noté également que les sels des éthers phosphoriques acides (méthylique, éthylique et allylique) sont pratiquement indécomposables en solution aqueuse ou alcaline, même à une température de 90°. D'autre part, tout récemment, P. KARRER et H. SALOMON (*Helv. Chem. Acta*, t. **9**, p. 3, 1926) signalent la résistance extraordinaire de l'éther oxyde diméthylique d'un acide glycérophosphorique qu'ils ont préparé. L'hydrolyse par les acides dilués ne déplace que des traces d'acide phosphorique. Les acides concentrés, par une action prolongée, n'arrivent pas à déplacer tout l'acide phosphorique tandis qu'ils libèrent les groupes méthoxyles. L'emploi de la soude à 20 0/0 ne leur a pas donné de meilleurs résultats.

(2) I. TANASESCU, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1443.

(3) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 4941.

Dans le même mémoire, j'ai fait connaître que l'hexanitrotriphénylméthane :

— dans les mêmes conditions expérimentales — ne subit aucune transformation sous l'influence de la lumière solaire.

Pour des raisons d'ordre théorique, que j'exposerai dans une étude ultérieure, je crois que la cause de cette insensibilité photochimique est le caractère électronégativant des radicaux substitués et non pas l'accumulation des groupements nitro dans la position ortho vis-à-vis du carbone méthinique.

Dans ce qui suit, je donnerai quelques faits expérimentaux qui soutiennent ce point de vue.

La première substance étudiée à ce point de vue a été le dinitro-2.4-triphénylméthane (IV) :

(IV) (V)

Pour la synthèse de cette substance, on procède exactement comme pour la synthèse de l'*o*-nitrotriphénylméthane (1).

On synthétise d'abord le chlorure de dinitro-benzylidène (V) : en partant de la dinitro-2.4-benzaldéhyde et PCl^5, en solution benzénique. Je n'ai pas réussi à purifier cette substance, ni par recristallisation, ni par entraînement par la vapeur d'eau surchauffée.

Le produit brut, préparé d'après le procédé décrit dans la partie expérimentale, a été traité avec du benzène et $AlCl^3$. La solution benzénique contient le dinitrotriphénylméthane, qu'on recristallise de l'alcool éthylique à 95 0/0.

Le rendement, dans ces conditions, est très faible.

C'est une substance cristalline, blanche, P. F. 93-94° (n. c.). En présence d'alcalis, ce produit se colore en rouge.

En ce qui concerne sa manière de se comporter vis-à-vis de la lumière solaire, elle est tout à fait analogue à celle de l'*o*-nitrotriphénylméthaue.

(1) A. Kliegl, *loc. cit.*

La solution benzénique, éther acétique, chloroformique, acétonique, etc., soumise à la lumière, se colore rapidement en rouge intense. Par évaporation du solvant, il reste une masse visqueuse, avec des propriétés nettement acides (se dissout dans les alcalis et précipite par les acides minéraux.)

Si l'insolation se fait dans une solution pyridique, la solution devient d'abord verte, puis vire vers le jaune-vert.

Je n'ai pas fait une étude approfondie de ces transformations photochimiques, à cause de la petite quantité d'*o*-nitrotriphénylméthane que j'ai obtenu, mais, vu la grande analogie avec l'*o*-nitrotriphénylméthane, et surtout la manière de se comporter vis-à-vis de la lumière (la même pour les deux substances), on peut affirmer que dans ce cas aussi, les réactions photochimiques sont parfaitement pareilles (1), c'est-à-dire qu'en solution neutre se forme un dérivé *o*-quinonique (VI) tandis qu'en solution pyridique, il se forme le nitrosocarbinol respectif (VII) :

(VI) (VII)

J'espère trouver les conditions de synthèse qui permettrons d'obtenir le dinitrotriphénylméthane, avec un meilleur rendement, pour pouvoir entreprendre une étude complète de ces transformations photochimiques.

Une autre substance étudiée a été l'*o*-nitrodiparamino-triphénylméthane :

La synthèse de cette substance a été essayée pour la première fois par E. Renouf (2) en partant de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et du sulfate d'aniline, en présence du $ZnCl^2$. L'auteur n'a pas réussi à avoir le produit pur, car il ne donne aucune indication sur les propriétés de cette substance, ni même le point de fusion, et l'identifie à l'aide de son produit de réduction.

J'ai réussi à obtenir cette substance avec un rendement satisfai-

(1) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 1448.
(2) E. Renouf, *D. ch. G.*, t. 16, p. 1305.

sant et en état de parfaite pureté, en partant de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et de l'aniline, dissoutes dans le chloroforme, en présence de SO^4H^2 conc. La substance recristallise de l'alcool éthylique à 95 0/0 et mieux encore de la ligroïne, et se présente sous la forme de cristaux jaunâtres, P. F. 64° (n. c.). Elle est facilement soluble dans la plupart des solvants usuels, à froid; dans l'alcool éthylique elle est soluble à chaud, et relativement peu soluble à froid.

Sous l'influence de la lumière solaire, elle s'isomérise rapidement. La transformation est très nette, surtout en solution benzénique.

Par une insolation (dont la durée dépend de l'intensité des rayons solaires) il précipite de la solution benzénique une substance cristalline, incolore, insoluble, surtout à froid, dans l'éther acétique.

Le produit brut, lavé d'abord avec de l'éther acétique, qui dissout parfaitement la substance initiale, est recristallisée ensuite avec du benzène.

La solution benzénique (et en général toutes les solutions de ce produit photochimique) est colorée intensément en vert-émeraude (présence du radical-NO). Parfaitement pure, elle est incolore et fond à 151° (n. c).

Son comportement chimique aussi bien que sa genèse, ne laisse aucun doute sur sa constitution, c'est-à-dire celle d'un nitrosocarbinol du type :

—NO

H^2N— —C— —NH^2

OH

Caractéristique pour cette réaction photochimique est la netteté et la grande vitesse de transformation, dans n'importe quel solvant, se différenciant, par là, de l'*o*-nitrotriphénylméthane, qui ne donne le carbinol que s'il est insolé en solution pyridique (1).

Nul doute que cette sensibilité photochimique est due, en grande partie, aux groupements électropositivants -NH^2, introduits dans la molécule.

Pour vérifier ce comportement dans un autre cas analogue, j'ai synthétisé le dinitro-2.4-paradiaminotriphénylméthane :

—NO^2

—NO^2

—NH^2 —C— —NH^2

H

exactement de la même manière que l'*o*-nitro-*p*-diaminotriphénylméthane.

(1) I. TANASESCU, *Bull. Soc. chim., loc. cit.*

C'est une substance cristalline, jaune d'or, P. F. 132° (n. c.) soluble dans la plupart des solvants usuels, moins soluble dans l'alcool éthylique, à froid, et surtout dans la ligroïne, dont on peut la recristalliser très bien.

Exposée à la lumière solaire, elle est nettement sensible. Soit à l'état solide, soit en solution, cette substance s'isomérise sous l'influence de la lumière, exactement comme l'*o*-nitro-*p*-diaminotriphénylméthane et passe dans le nitroso-carbinol respectif :

NO^2

—NO

H^2N—C—NH^2

OH

Cette isomérisation est surtout nette dans une solution benzénique. Insolée, cette solution laisse précipiter une substance cristalline, incolore, P. F. 227° (n. c.) difficilement soluble dans la plupart des solvants usuels, surtout dans l'éther acétique. On peut la recristalliser parfaitement du benzène.

Le nitroso-carbinol prête à ses solutions une coloration vert émeraude (présence du radical -NO).

Son comportement chimique et sa genèse, plaident pour la formule indiquée plus haut.

On voit, par conséquent, que dans ce cas aussi, la présence des groupements NH^2 dans la molécule des triphénylméthanes, facilite cette isomérisation.

Un autre fait qui corrobore ce point de vue, est le suivant :

On a montré (1) que l'hexanitrotriphénylméthane est pratiquement insensible à la lumière. Mais si la même substance est insolée dans une solution pyridique, on précipite avec de l'eau une substance nettement différente de celle initiale. J'ai montré, dans le mémoire cité plus haut, que l'hexanitrotriphénylméthane donne avec la pyridine, des produits d'addition qui annihilent par conséquent le caractère électronégativant des groupements $-NO^2$ et par là, il serait possible, (d'après les faits cités plus haut) qu'il y ait une réaction photochimique.

Des recherches, pour vérifier ce point de vue sont en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chlorure de dinitro-2.4-benzylidène.

On a procédé exactement comme pour la synthèse du chlorure d'*o*-nitrobenzylidène (2), en employant les quantités suivantes :

(1) I. TANASESCU, *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 1449.
(2) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 4937.

6 gr. dinitro-2.4-benzaldéhyde, dissoutes dans 20 cc. benzène exempt d'eau, et 6gr,5 PCl^5.

Pendant la distillation sous pression réduite, il sublime aussi une substance jaunâtre, mais on ne peut pas obtenir un produit pur, ni par entraînement par la vapeur d'eau, ni par la recristallisation du produit brut dans des solvants appropriés.

Dinitro-2.4-triphénylméthane.

Le chlorure de dinitro-2.4-benzylidène (produit brut, obtenu en partant des quantités citées plus haut) est dissout dans 40 cc. benzène, et on ajoute en intervalle d'une heure, 6 gr. $AlCl^3$ ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de la température ambiante.

Après deux jours, on verse dans l'eau acidulée, avec HCl et qui contient des morceaux de glace, le contenu du ballon. On sépare la couche de benzène, qui est colorée intensément et on la lave plusieur fois avec de l'acide sulfurique conc. jusqu'à ce que l'acide reste presque incolore.

La solution benzénique, laisse par évaporation une petite quantité de la substance, qu'on recristallise de l'alcool éthylique.

Analyse. — 0gr,1000 matière, 7cc,7 ; N^2 humide à 740 mm. et 16° c. — Trouvé : N^2 0/0, 8,72. — Calculé pour $C^{19}H^{14}O^4N^2$ 0/0, 8,38.

o-Nitro-di-paramino-triphénylméthane.

3 gr. *o*-nitrobenzaldéhyde sont dissoutes dans 30 cc. chloroforme. On y ajoute 10 cc. aniline. On verse dans cette solution, goutte à goutte, refroidissant fortement, 20 cc. SO^4H^2 conc. et on laisse en repos 24 heures. Après ce laps de temps, on sépare d'abord la couche chloroformique, qui, par évaporation, laisse déposer une quantité appréciable du produit. On verse ensuite l'acide sulfurique dans l'eau et l'on neutralise par le CO^3Na^2. Par faible alcalinisation, il dépose le reste du triphénylméthane aminé. On filtre et la substance brute est recristallisée par la ligroïne.

Analyse. — Subst., 0gr,1086; CO^2, 0gr,2840; H^2O, 0gr,0492. — Trouvé : C 0/0, 71,32; H 0/0, 5,03. — Calculé pour $C^{19}H^{17}O^2N^3$, C 0/0, 71,47; H 0/0, 5,33.

o-Nitroso-di-paraminotriphénylméthane.

1 gr. *o*-nitro-di-paraminotriphénylméthane est dissous dans 20 cc. benzène. Exposée à la lumière, cette solution se colore d'abord en vert, puis en jaune vert et vire finalement vers une coloration rouge.

Dans la solution, précipite le nitrosocarbinol. Lorsque la quantité de cette substance n'augmente plus, on filtre. La substance solide est lavée, à froid, avec de l'éther acétique, jusqu'à ce que

celui-ci passe incolore. La substance est ensuite recristallisée du benzène. P. F. 151° (n. c.).

Analyse. — $0^{gr},1034$ matière, $12^{cc},6$ N^2 humide à $726^{mm},4$ et 19° c. — Trouvé : N^2 0/0, 13,95. — Calculé pour $C^{19}H^{17}O^{2}$: N^2 0/0, 13,16.

Dinitro-2.4-di-paraminotriphénylméthane.

Cette substance a été synthétisée exactement de la même manière que l'*o*–nitro–di-paraminotriphénylméthane.

La recristallisation de la substance se fait toujours de la ligroïne. La substance pure se présente sous la forme de cristaux jaunes d'or; P. F. 132° (n. c.).

Analyse. — $0^{gr},1375$ matière, $18^{cc},5$ N^2 humide à $739^{mm},1$ et 19° c. — Trouvé : N^2 0/0, 15,03. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O^4N^4$: N^2 0/0, 15,66.

O-nitroso-para–nitro-di-paraminotriphénylméthane.

L'insolation du nitro–amino-triphénylméthane respectif, aussi bien que la purification de la substance qui en résulte par l'insolation, se fait d'une manière tout à fait analogue à celle de l'*o*-nitroso-di–paraminotriphényl–carbinol.

Analyse. — $0^{gr},1090$ matière, $14^{cc},05$ N^2 humide à 731 mm. et 15° c. — Trouvé : N^2 0/0, 15,63. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O^4N^4$: 15,66.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie).

N° 172. — Contribution à l'étude des alcoylcyclopentanones et des alcoylcyclohexanones. II° Mémoire. Alcoylation de l'α-méthylcyclopentanone; par MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

(14.10.1926.)

Dans une note publiée aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences en 1914 (1), nous avons indiqué que l'α-méthylcyclopentanone, soumise à l'action de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle, donnait naissance aux α-polyméthylcyclopentanones. Nous allons reprendre cette question avec quelques détails; nous dirons ensuite quelques mots sur des essais d'éthylation.

I. — MÉTHYLATION.

Les premiers essais de méthylation ont été effectués, comme il vient d'être indiqué, en utilisant l'iodure de méthyle comme agent d'alcoylation; mais l'α-méthylcyclohexanone pouvant être méthylée aussi bien avec l'iodure qu'avec le sulfate de méthyle (2), nous avons cherché, par raison d'économie, à employer ce dernier corps. Cette innovation n'a pas été des plus heureuse et force a été de

(1) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 298.
(2) Nous reviendrons sur ce point dans notre prochain mémoire.

revenir à l'utilisation de l'iodure avec lequel la réaction de condensation n'est que de 1 0/0.

La méthylation a alors été effectuée de la manière suivante. Dans un ballon bien sec on dispose de l'éther anhydre et la quantité calculée d'amidure de sodium finement broyé (1 mol.); on ajoute ensuite peu à peu la cétone (1 mol.). La réaction est très vive et l'éther entre en ébullition tandis que se produit un vif dégagement d'ammoniaque, le contenu du ballon se transformant en un magma qu'on dilue éventuellement avec de l'éther. Lorsque, l'addition étant terminée, toute réaction spontanée a cessé, on fait bouillir pendant 3 heures en agitant fréquemment, puis on laisse refroidir et ajoute peu à peu l'iodure (1 mol.); ce dernier réagit à froid d'une façon très énergique. On parfait la méthylation par une ébullitioa de 2 heures. On reprend par l'eau après refroidissement et isole le produit cherché à la manière habituelle.

A. — *Diméthylation.*

Les essais de diméthylation ainsi conduits peuvent se résumer dans le tableau suivant :

Cétone traitée	20	20	40	35
NH^2Na	8	8	16	14
$SO^4(CH^3)^2$	15	»	»	»
CH^3I	»	29	58	51

fractionnement du produit de méthylation sous la pression atmosphérique :

138-142	5	9	14	23
142-146	6	7	19	11
146-x	10 (3)	5	10	6

De ces fractions on a isolé deux produits qui ont été examinés séparément.

a) Les portions 138-142 de ces quatre opérations ont été mélangées et battues au bisulfite de sodium pour éliminer autant que possible l'α-méthylcyclopentanone non combinée. Les quatre portions 142-146 ont été également mélangées et traitées par le bisulfite de sodium. Les résidus non combinés ont été séparément fractionnés, ce qui a donné :

	Portion 138-142	Portion 142-146
140-142	11	6
142-143	17	25
Résidus	2	4

Les deux portions 142-143 ont été jointes et redistillées, mais leur ensemble est passé à la même température. Cette cétone d'alcoylation bout douc à 143-144 (corr.) sous 740 mm., elle possède une odeur de menthone plus camphrée que celle de son homologue

(3) Dont 8 gr. passent au-dessus de 220°.

inférieur et même que celle de l'isomère symétrique; son analyse a donné des nombres en accord avec ceux exigés pour une diméthylcyclopentanone : Trouvé H 0/0, 10,82; C 0/0, 75,06. Théorie pour $C^7H^{12}O$: H 0/0, 10,71 ; C 0/0, 75. Le rendement a été de 29 0/0. Les constantes de cette cétone étaient (4) :

$$d_4^{19,5} = 0,8938 \qquad n_D^{19,5} = 1,4322 \qquad \text{R.M.} \begin{cases} \text{Trouvé...} & 32,50 \\ \text{Théorie...} & 32,34 \end{cases}$$

Le point d'ébullition du corps ainsi obtenu est très voisin de celui (143°) de l'α.α-diméthylcyclopentanone (5) et s'éloigne de celui (147°) de l'α.α'-diméthylcyclopentanone (6).

b) Les résidus de point d'ébullition supérieur à 146° provenant des trois opérations à l'iodure de méthyle ont été mélangés et refractionnés et il a été ainsi isolé 4 gr. d'un liquide à odeur camphrée passant de 145 à 148° (corr.) sous 745 mm.

Constitution de ces deux portions 143-144 et 145-148.

La question se posait de savoir si cette méthylation s'était effectuée symétriquement ou dissymétriquement. A cet effet nous avons étudié successivement l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la portion 143-144 et sur la fraction 145-148 sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Auparavant nous rappellerons que M. Blanc a préparé la combinaison benzylidénique fondant à 36° et l'oxime de point de fusion 69° de l'α.α-diméthylcyclopentanone (5) tandis que Kijner en a préparé la semicarbazone fondant à 191° (7). Les constantes des dérivés de l'α,α'-diméthylcyclopentanone ont été indiquées dans un précédent mémoire (6).

Constitution de la portion 143-144°.

a) *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.*

10 gr. de cétone ont été mélangés à 10 gr. d'aldéhyde benzoïque et, dans le mélange refroidi à — 15°, on a fait passer de l'acide chlorhydrique sec à saturation; la mobilité du liquide a diminué peu à peu et sa teinte a évolué de plus en plus vers le rouge. Après deux jours d'abandon à la température ordinaire, le liquide avait acquis une certaine viscosité et était rouge comme du brome. Le produit a alors été repris par 200 cc. de solution aqueuse de

(4) Les constantes données précédemment pour cette diméthylcyclopentanone d'alcoylation (A. Haller et R. Cornubert, 1914, *C. R.*, t. **158**. p. 298) étaient $d_4^{20} = 0,8898$, $n_D^{20} = 1,4321$ R. M. tr. 32,68 calc. 32,41 (modules de Brühl Conradi, tandis que ceux utilisés dans ce travail sont ceux d'Eisenlohr). Les constantes indiquées dans le présent mémoire doivent être préférées aux autres car elles ont trait à un échantillon de plus grande importance.

(5) Blanc, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 1356.

(6) Voir notre précédent mémoire.

(7) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1910, t. **42**, p. 1211.

carbonate de soude à 5 0/0 en triturant dans un mortier jusqu'à abaissement de la couleur à la teinte bistre, puis rassemblé par de l'éther. Après élimination du solvant, le résidu a été repris par 5 gr. de potasse dissous dans 50 cc. d'alcool ordinaire, d'abord à froid pendant un quart d'heure, puis à 50° pendant le même temps, ce qui a engendré un précipité, peu important d'ailleurs, de chlorure de potassium. Nous avons alors précipité par l'eau, épuisé à l'éther, chassé l'éther et entraîné à la vapeur. Le liquide entraîné d'une part, le liquide non entraîné d'autre part, ont été séparément épuisés à l'éther, les solutions éthérées ont été séchées au sulfate de sodium et l'éther a été chassé.

De la partie entraînée on a ainsi isolé $1^{gr},5$ de matière. La substance non entraînée, fractionnée sous 33 mm., a fourni les portions suivantes :

180-193	10 gr.	215-225	0,75
193-215	3	Résidu	2,00

La portion 180-193, qui passe d'ailleurs presque uniquement de 188 à 189, ensemencée avec un germe de combinaison benzylidénique obtenue dans un essai à l'éthylate de sodium (8), a immédiatement donné des cristaux, et, au bout de quelques heures, s'est présentée sous la forme d'une masse liquide, sillonnée de cristaux enchevêtrés. Au bout de deux jours il a été ainsi isolé $4^{gr},5$ d'un solide qu'un essorage prolongé n'a pu priver complètement d'une matière visqueuse jaunâtre. Après expresssion entre des doubles de papier, il est resté $3^{gr},4$ d'un produit pour ainsi dire blanc qui, par des cristallisations répétées dans d'alcool, ont donné 3 gr. de combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclopentanone fondant à 36°,5-37°. Le liquide provenant de l'essorage a alors été refroidi dans de la glace fondante et, par amorçage, s'est sensiblement pris en masse. On a essoré rapidement sur nochère refroidie à — 10°; une partie de la masse a fondu au cours de l'essorage et il est resté $0^{gr},8$ de cristaux après expression entre des doubles de papier; sans la moindre cristallisation, ces cristaux fondaient à 34°,5-35°. Le nouveau liquide d'essorage refroidi à — 15°, s'est pris en une masse semi-solide qui a complètement fondu même en essorant sur entonnoir-filtre refroidi. Des 10 gr. que représente cette portion, nous n'avons donc isolé que $4^{gr},2$ de cristaux de combinaison benzylidénique. Il est cependant hors de doute que ces 10 gr. de matière en contiennent davantage.

La portion 193-215, ensemencée avec un cristal de combinaison benzylidénique, n'a pas vu ce germe prendre le moindre développe-

(8) 5 gr. de cétone ont été mélangés à 5 gr. d'aldéhyde et la condensation a été réalisée par 1 gr. de sodium dissous dans 40 cc. d'alcool éthylique absolu. Après le traitement habituel, un fractionnement effectué sous 30 mm. a permis d'isoler en particulier 6 gr. d'une portion passant de 170 à 200°, surtout à 185-186°; cette portion, liquide jaune citron, de faible viscosité, refroidi à — 15°, s'est prise en une masse compacte, extrêmement dure, qui, par filtration sur nochère refroidie, a fourni un corps blanc fondant à 36°,5-37° ($0^{gr},8$) et des résidus fondant entre 24 et 37° ($2^{gr},2$).

ment, même au bout de plusieurs jours. La fraction 215-225, liquide extrêmement visqueux, mais sans la moindre consistance, n'en a pas fourni davantage.

Enfin le résidu, produit extrêmement visqueux mais sans la moindre consistance, de teinte légèrement brunâtre, après reprise par l'alcool, n'a pas donné de cristaux; mais l'introduction d'un germe de combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone fondant à 129°,5 (corr.) a engendré une multitude de cristaux microscopiques imprégnés d'une matière huileuse. Il a été malheureusement impossible d'isoler l'un quelconque d'entre eux à cause de la petitesse des éléments cristallins et de leur peu d'importance vis-à-vis de la matière huileuse.

b) *Oxime et semicarbazone.*

La condensation avec l'aldéhyde benzoïque avait donc révélé la présence plus que vraisemblable d'une petite quantité d'α.α'-diméthylcyclopentanone à côté de quantités importantes d'α.α-diméthylcyclopentanone. Pour avoir de nouvelles indications à ce sujet nous avons préparé l'oxime et la semicarbazone de cette cétoue et nous les avons étudiées au point de vue de leur homogénéité.

L'*oxime* a été préparée sur 3 grammes de cétone; elle présente une odeur qui rappelle celle du bornéol et bout à 110° sous 38 mm. Par refroidissement elle s'est incomplètement prise en masse; l'essorage des cristaux en a fourni 1 gr. fondant entre 30 et 48°. Des cristallisations dans l'alcool ont permis de remonter le point de fusion à 65°,5.

La *semicarbazone* a été également préparée sur 3 gr. de cétone. Le produit brut fondait à 183-184°; par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous avons obtenu quatre fractions fondant à 190°,5, 188-189°, 182° (suintement à 176°), 180° (suintement à 155° avec commencement net de fusion à 173°). Or, un mélange à parties sensiblement égales de cristaux de la première portion qui représente la semicarbazone de l'α.α-diméthylcyclopentauone (que Kijner (*loc. cit.*) a trouvée fondre à 191°) et de cristaux de la semicarbazone de la diméthylcyclopentanone symétrique, a présenté les phénomènes suivants de fusion : suintement 145°, fusion commençante 150°, complète 165°.

Il ressort des trois faits suivants : 1° Commencement de cristallisation des queues du fractionnement du produit d'action de l'aldéhyde benzoïque sur la cétone sous l'influence de l'acide chlorhydrique après amorçage avec la combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone; 2° non fixité de la valeur du point de fusion de la semicarbazone et obtention d'une fraction ultime présentant des phénomènes de fusion se rapprochant de ceux fournis par un mélange des semicarbazones des cétones symétrique et dissymétrique; 3° constitution physique de l'oxime susceptible d'être divisée en un produit cristallisé et en un produit liquide (l'oxime de la cétone symétrique étant elle-même liquide), que cette portion bouillant à 143-144° (corr.) doit contenir une très petite quantité de cétone symétrique.

Constitution de la portion 145-148°.

Cette probabilité a été transformée en certitude par l'examen de cette deuxième fraction.

Les quatre grammes de cette portion ont été mélangés à 4 gr. d'aldéhyde benzoïque et traités à la façon indiquée pour la portion 143-144°. Nous avons obtenu finalement environ 6 gr. d'une matière qui, fractionnée sous 33 mm., a donné en particulier une portion de 4gr,7 passant de 180 à 215, constituée par la combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclopentanone, et une portion de 0gr,8 passant à 215-260; cette dernière représente une matière d'une extrême viscosité mais dépourvue de consistance. Après refroidissement, cette fraction a abandonné quelques cristaux, mais ceux-ci ne se sont pas développés. Reprise par l'alcool bouillant elle a bientôt donné naissance, par refroidissement, à des aiguilles que nous avons laissé s'accroître jusqu'à apparition de fins globules bruns. Ces cristaux ont alors été séparés, exprimés entre des doubles de papier, puis mis à cristalliser dans l'alcool bouillant; lorsqu'après plusieurs traitements analogues le point de fusion de ces aiguilles eut atteint 125-126 soit 127-128° (corr.), la purification dût être arrêtée car il ne restait plus à ce moment que 3 centigrammes de matière. Néanmoins l'identification de cette dernière substance avec la combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone a pu être faite par les trois essais suivants :

1° Deux microanalyses effectuées par M. Guillemet au Laboratoire de M. le Professeur Nicloux à la Faculté de Médecine de Strasbourg. ont donné les résultats suivants : H 0/0, 7,3, 7,2; C 0/0. 81,0, 81,3; théorie pour $C^{21}H^{22}O^{2}$: H 0/0, 7,3; C 0/0, 82,35 (9);

2° Le point de fusion à l'épreuve du mélange avec la combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone de point de fusion 129°,5 (corr.), a conduit au nombre 128-129° (corr.);

3° Une petite quantité de ce corps, dissoute dans le benzène et amenée à cristallisation par élimination de ce solvant, a donné, comme point de fusion instantané 113-114° (c.), le point de fusion instantané de la combinaison tétrahydropyronique obtenue au sein du benzène, étant 114-115° (corr.).

Nous en concluons, bien que le pourcentage de carbone soit légèrement inférieur au nombre attendu, ce qui s'explique par le fait que la purification de la substance n'a pu être poussée aussi loin qu'on l'aurait désiré, que ces 3 centigrammes de matière sont constitués par la combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone.

Composition de la diméthylcyclopentanone d'alcoylation.

Le diméthylcyclopentanone d'alcoylation est donc constituée avant tout par de l'α.α-diméthylcyclopentanone et par une très petite quantité d'α.α'-diméthylcyclopentanone. Si l'on considère les

(9) Nous prions M. le Professeur Nicloux et M. Guillemet de bien vouloir trouver ici nos très vifs remerciements.

nombres précédents et si l'on admet que l'impureté visqueuse qui souille ia combinaison benzylidénique est due à la cétone génératrice de cette combinaison benzylidénique, on arrive avec une très grossière approximation à la composition suivante :

αα-Diméthylcyclopentanone	95 0/0 au moins
αα'-Diméthylcyclopentanone	5 0/0 au plus

Dans tous les cas. à partir de 10 gr. de cétone d'alcoylation, il a pu être isolé 4gr,2 de combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclopentanone à l'état cristallisé tandis qu'il n'a été obtenu que des traces de dérivé tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclopentanone (10). L'α-méthylcyclopentanone n'a pu être décelée dans ce produit bien qu'il doive en exister de petites quantités si l'on en juge par les résultats obtenus dans l'étude de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation (11).

B. — *Triméthylation.*

Le traitement de la diméthylcyclopentanone par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle conduit aux homologues supérieurs ; l'amidure réagit vivement à froid en engendrant un dérivé sodé peu soluble, l'iodure agit très énergiquement. On obtient ainsi un mélange dont le fractionnement fournit en particulier un produit passant à 151-152° (corr.) dont la composition correspond à celle de la triméthylcyclopentanone : Trouvé H 0/0, 11,17 ; C 0/0, 76,02 ; théorie pour $C^8H^{14}O$: H 0/0, 11,11 ; C 0/0, 76,19. Les constantes suivantes auxquelles nous n'accordons qu'un caractère indicatif, ont été trouvées pour cette cétone :

$$d_4^{20} = 0,8781 \qquad n_D^{20} = 1,4306$$

Étant donnée la faible différence qui existe entre les points d'ébullition des α-polyméthylcyclopentanones, cette cétone obtenue par simple distillation fractionnée ne doit pas représenter un corps pur. M. Blanc ayant montré que l'α.α.α'-triméthylcyclopentanone ne réagit pas avec l'aldéhyde benzoïque (12), et ayant montré nous-

(10) Un point important à noter est que la cétone diméthylée dissymétrique s'est formée d'une façon très abondante par rapport à son isomère symétrique. Les diverses études faites par nous jusqu'ici sur la composition de différentes cétones d'alcoylation obtenues par la méthode à l'amidure de sodium, conduisent à la même conclusion : formation préférentielle des groupements géminés : α-diméthylcyclohexanone et α-méthyléthylcyclohexanone (A. Haller et R. Cornubert), α-méthylallylcyclohexanone et γ-méthyl-α-diallylcyclohexanone (R. Cornubert et H. Le Bihan, travaux non publiés). C'est là un point sur lequel l'un de nous aura l'occasion de revenir.

(11) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 358 ; cela doit tenir au mauvais rendement avec lequel se forme la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthylcyclopentanone [R. Cornubert et Ch. Borrel, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 294].

(12) Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. **3**, p. 782. Cet auteur n'indique pas la nature de l'agent de condensation utilisé par lui, mais, d'après son étude de l'α.α-diméthylcyclopentanone il paraît probable qu'il a employé la soude alcoolique.

mêmes que l'aldéhyde benzoïque ne doit pas réagir avec l'α.α.α'-triméthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique (13), nous avons traité, à titre d'indication, 9 gr. de triméthylcyclopentanone d'alcoylation passant à 151-152° (corr.) sous 754 mm. par de l'aldéhyde benzoïque et avons tenté une condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Le traitement habituel, terminé par un entraînement à la vapeur, nous a donné d'une part un produit volatil et d'autre part une matière non entraînable. Le produit volatil, traité au bisulfite pour éliminer l'aldéhyde benzoïque, puis distillé, a fourni 4gr,5 de cétone passant de 152 à 156° (corr.) ce qui tendrait à indiquer la présence de tétraméthylcyclopentanone. La portion non entraînée, par fractionnement sous 40 mm., a fourni en particulier 2 gr. de matière passant de 190 à 195°; or, la benzylidène-α.α-diméthylcyclopentanone passe à 188-189°. sous 33 mm.

Ce qui précède conduit à penser que la triméthylcyclopentanone d'alcoylation contient de la di- et de la tétraméthylcyclopentanone (14). Une α.α.α'-triméthylcyclopentanone pure a été obtenue par M. Blanc qui lui donne comme point d'ébullition 152° (12) et par Wallach et Kempe (15) pour lesquels le point d'ébullition de cette cétone est 152-153°.

C. — *Tétraméthylation.*

En traitant les mélanges de di-, tri- et tétraméthylcyclopentanone provenant de l'isolement de la triméthylcyclopentanone d'alcoylation, par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle, on obtient un produit riche en α.α.α'.α'-tétraméthylcyclopentanone. Il faut opérer au sein de l'éther pour éviter la coupure de cette cétone par l'amidure de sodium (1). L'amidure ne réagit plus qu'à l'ébullition de l'éther en donnant un dérivé sodé bien plus soluble dans l'éther que les précédents. L'iodure ne réagit pas à froid mais seulement à l'ébullition du solvant. Le produit ainsi obtenu nous a donné par fractionnement une portion de 20 gr. passant à 155-156° (corr.) sous 770 mm. (Analyse : trouvé H 0/0, 11,38; C 0/0, 77,05; théorie pour $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11,42; C 0/0, 77,14). C'est un liquide d'odeur camphrée, assez volatil; les constantes du produit ainsi isolé, sont :

$d_4^{20} = 0,8653$ $n_D^{20} = 1,4288$ R.M. : calc., 41,57. — Tr., 41,69

Il est plus que vraisemblable que ce produit obtenu par distillation fractionnée, contient de petites quantités de triméthylcyclopentanone.

(13) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 358.
(14) L'un de nous poursuit actuellement l'étude de la constitution de la tri- et de la tétraméthylcyclohexanone d'alcoylation, et, en mettant à profit des différences de vitesse de formation d'oxime et de semicarbazone, a pu isoler l'une de ces cétones à l'état de pureté.
(15) WALLACH et KEMPE, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **329**, p. 82.

II. — Éthylation.

L'éthylation de l'α-méthylcyclopentanone, à l'opposé de celle de l'α-méthylcyclohexanone, ne nous a permis d'isoler ni la mono-, ni la diéthylcyclopentanone mais seulement un peu d'un mélange de ces deux corps; la majeure partie de la cétone donne naissance à des produits de condensation (80 0/0).

La cétone (30 gr.), sodée à la manière habituelle au sein de l'éther, a été ensuite traitée par l'iodure d'éthyle; ce dernier ne réagit pas à froid, mais à la moindre élévation de température la réaction se produit et devient alors très vive. Cette première opération a donné 22 gr. de matière passant de 140 à 185, surtout de 150 à 170 et 13 gr. de produits de condensation. Ces 22 gr., ont été soumis à une nouvelle éthylation qui ont donné 15 gr. d'un mélange passant de 160 à 200, surtout de 140 à 180 et 6 gr. de produits de condensation. Les 15 gr. de matière ont été éthylés une troisième fois, ce qui a permis d'isoler en particulier 2 gr. d'un produit passant de 190 à 205 et 6 gr. de produits de condensation. L'analyse de cette portion 190-205 a donné des teneurs en hydrogène et en carbone intermédiaires entre les nombres correspondant à une mono- et à une diéthylméthylcyclopentanone.

N° 173. — Quelques notes sur l'hydratation du nopinène (II); par G. AUSTERWEIL et Mlle O. PETROVICI.

(23.10.1926.)

Dans un précédent mémoire, l'un de nous avait démontré (1), de quelle façon se faisait l'addition de la molécule d'un acide à la molécule du nopinène. On a pu, en outre, confirmer à ce sujet les travaux d'Aschan (2), puis de Delépine (3), montrant qu'il se formait, à partir du nopinène, à côté du produit d'addition de l'acide (les éthers de bornyle) des quantités notables de pinène et de terpènes monocycliques (limonène, dipentène); et on a pu indiquer, en outre, ce qui n'avait pas été constaté jusqu'ici, que, lorsque l'attaque du nopinène se faisait d'une façon ménagée, il ne se formait que du pinène à partir du nopinène, mais qu'alors la formation des éthers de bornyle était peu importante.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'augmentation du rendement en éthers de bornyle lors du traitement du nopinène par des acides organiqnes, tout en essayaut d'entraver la formation des terpènes monocycliques qui se produisait toujours. Nous savons que plus l'acide mis en œuvre est fort, plus le rendement en éthers de bornyle augmente; ainsi, lors du traitement du nopinène par des phénols à acidité faible, ou l'acide abiétique ou stéarique, il n'y en a

(1) *Bull. Soc. chim*, 1926, t. 40, p. 690 et suiv.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 32, p. 2130.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35 p. 1463 et suiv.

pas ou peu; tandis qu'avec l'acide benzoïque, il s'en forme des quantités appréciables. De même, nous savons qu'une augmentation de la température de réaction est accompagnée d'une augmentation en rendement d'éthers de bornyle, mais aussi accompagnée d'une formation abondante de terpèues monocycliques.

Nous avons essayé d'augmenter le rendement en éthers de bornyle en augmentant, par rapport au nopinène, la quantité de l'acide organique mis en œuvre ; nous avons pu constater que l'augmentation du rendement en éthers de bornyle était encore accompagnée d'une augmentation parallèle de formation de terpènes monocycliques.

Nous avons alors pensé à diminuer cet effet secondaire de l'acide sur la molécule du nopinène, en traitant ce dernier avec un excès d'acide organique, *dilué dans un solvant neutre*. Ainsi les masses mises en œuvres restaient les mêmes, mais l'acide mis en réaction était dilué ; et, en employant des acides organiques relativement faibles, nous avons pu réaliser ainsi une attaque très ménagée de la molécule du nopinène. En effet, nous avons réussi ainsi, en choisissant une température adéquate, et un acide organique correspondant, à obtenir des rendements assez élevés en éthers de bornyle, sans qu'il y ait eu formation d'autre chose que de traces de terpènes monocycliques ; le nopinène qui n'a pas pris part à la réaction de formation des éthers de bornyle, s'est presque intégralement transformé en pinène.

L'étude de cette réaction impliquait l'étude d'une méthode de détermination quantitative du limonène à côté du pinène ; nous avons employé à cet effet la courbe de distillation fractionnée d'un tel mélange, en étudiant les fractions à l'aide du polarimètre.

La réaction, en cas d'attaque ménagée du nopinène par un acide organique peut être représentée par le schéma suivant :

(I) [nopinène] + HR → [produit d'addition, R et H encadrés] — HR → [pinène]

Formation du pinène.

(II) + 2HR → — HR →

Formation d'éthers de bornyle.

Il y a donc addition d'une molécule d'acide (I) et aussi de deux molécules d'acide (II) à la molécule du nopinène, puis, chaque fois, départ d'une molécule d'acide.

Lorsque la molécule de nopinène est attaquée plus à fond, le schéma de la réaction est comme suit :

(III) + 2HR → — 2HR →

Formation du limonène.

Cette réaction devrait se faire parallèlement aux réactions (I) et (II), ainsi que parallèlement à l'attaque par l'acide, du pinène formé par la réaction (I), laquelle attaque (IV) représente la forme classique de la réaction de Bouchardat et Laffont sur l'essence de térébentine ordinaire. C'est surtout cette réaction (IV) qui engendre le

limonène, et non pas la réaction (III), comme nous le verrons plus loin. Ce sont ces réactions (III) et (IV) qui ont pu être supprimées en procédant à la réaction en dilution dans l'un milieu neutre :

(IV) [formule] + HR → [formule] — HR

→ [formule] = [formule]

Dans les mêmes conditions, dans lesquelles le nopinène ne donne que des éthers de bornyle et du pinène, le pinène seul ne réagit presque pas, ni pour donner des éthers de bornyle, ni pour donner des terpènes monocycliques.

Partie expérimentale.

Influence du rapport acide/nopinène sur le rendement en éthers de bornyle et en terpènes monocycliques. Les formules (I) et (II) indiquent, que pour la réaction qui engendre les éthers de bornyle, il faut deux molécules d'acide pour une molécule de nopinène; mais les réactions (I) et (II) se passent parallèlement ; il devra donc toujours y avoir du pinène dans le produit de la réaction, mais il y devra se trouver d'autant plus d'éthers de bornyle, qu'il y a plus d'acide présent. C'est ce que l'expérience a démontré.

275 gr. de nopinène (P. R. — 19°,40'; D/15° : 0,8733) (1 mol.) et 250 gr. d'acide benzoïque fondu (1 mol.) ont été chauffés au reflux pendant 30 h. à 125° C. A chaud, il y a un liquide homogène; après refroidissement, l'acide qui n'est pas entré en réaction, cristallise; on l'essore; le liquide d'essorage, 248 gr., qui contient encore environ 2 0/0 d'acide benzoïque libre en solution, mais lequel, pour le reste, n'est composé que de benzoate de bornyle et de terpènes, est entraîné à la vapeur après addition d'une solution concentrée de 20 gr. de carbonate de soude. Antérieurement à l'entraînement, un échantillon de 2 gr. environ de l'huile est prélevé aux fins de dosage du bornéol. Il est saponifié au bain-marie, en solution alcoolique avec 10 cmc. de potasse alcoolique N/2 ; après 2 heures de chauffage, la quantité de potasse non utilisée pour la saponifi-

cation, est retitrée à chaud avec de la phénolphtaléine comme indicateur; en calculant 0gr,077 de bornéol pour chaque cmc. de potasse N/2 employée pour la saponification, nous trouvons, pour l'essai décrit, un rendement de 13,9 0/0 de bornéol calculé d'après le poids de l'échantillon. Le produit d'entraînement à la vapeur, constitué uniquement de terpènes, a une rotation de —43°28', ce qui indique une très forte proportion de piuène, le pinène pur ayant environ — 39°30'. Le résidu d'entraînement à la vapeur est constitué d'éthers de bornyle avec une légère teneur d'isobornyle. Il est saponifié par la soude alcoolique, ou à l'autoclave, sous pression de 2 à 5 kgs, ou bien, par simple addition d'un catalyseur, par de la soude aqueuse, comme nous l'indiquerons dans un prochain mémoire. Le bornéol obtenu est à peine souillé de 4 à 6 0/0 de fenchol.

La même réaction, mais dans laquelle 275 gr. du même nopinène (1 mol.) ont été traités par 500 gr. d'acide benzoïque (2 mol.) à 125°C., donne pour les parties huileuses essorées à la titration une teneur de 20,5 0/0 de bornéol, présent sous forme d'éthers de bornyle également; dans ce cas, les terpènes, entraînés à la vapeur, comme à l'expérience précédente, accusent une rotation de — 47°,10', pour un tube de 100 mm. Ceci indique une forte augmentation du limonène. Nous voyons donc, que l'augmentation de la quantité de l'acide mis en œuvre, accompagnée de l'augmentation de la concentration, détermine et l'augmentation du rendement en éthers de bornyle et d'isobornyle; et l'augmentation de la transformation du pinène intermédiaire en terpènes monocycliques.

Avec 3 molécules d'acide benzoïque (750 gr. pour 278 gr. de nopinène) on a dans les mêmes conditions d'expérience que pour 1 et 2 molécules, un rendement en bornéol de 23,95 0/0, toujours sous forme d'éthers de bornyle. Les terpènes d'entraînement à la vapeur accusent une rotation de —51°,40' pour le tube de 100 mm. Ici encore, le limonène a augmenté dans des proportions plus importantes que l'augmentation du rendement en éthers de bornyle.

Il ressort de ces trois chiffres de rendement en bornéol, que la réaction entre nopinène et acide est bimoléculaire; elle a lieu entre deux molécules d'acide et une molécule de nopinène, comme indiqué au début de cet article par la formule II; car il n'y a guère que deux molécules d'acide qui réagissent utilement; si l'on en met plus en réaction cela sert à peine à augmenter le rendement. Ceci ressort d'une façon assez frappante de la courbe qui régit le rapport entre l'acide mis en œuvre et le bornéol résultant. Nous verrons plus loin des preuves physico-chimiques plus précises à ce sujet *(Fig. 1)*.

Mais à côté des éthers de bornyle, il se forme aussi, et en quantités croissantes avec l'augmentation de la quantité de l'acide présent, des terpènes monocycliques.

Nous avons essayé aussi d'étudier de plus près le mécanisme de cette réaction: à cet effet, nous avons cherché à voir quel était la rotation du limonène obtenu; ceci avait son importance, car le limonène a été rencontré avec des rotations allant jusqu'à ± 119°. Nous avons donc répété la réaction que nous venons de décrire,

avec des quantités importantes de nopinène, en poussant la tempé-

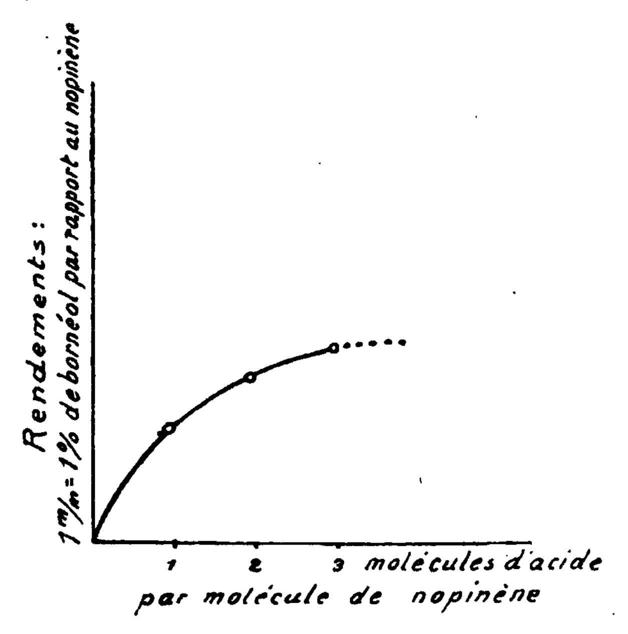


Fig. 1.

N° de fract.	P. d'ébullition	Rot. s. 100mm	N° de fract.	P. d'ébullition	Rot. s. 100mm
1.......	155° C	— 41°55′	19......	157,5–158° C	— 44°
2.......	155-156° C	— 41 12	20......	158° C	— 44 22′
3.......	156° C	— 41 40	21......	158	44 40
4.......	156	— 41 44	22......	158–158°5 C	— 44 46
5.......	156	— 41 32	23......	158,5–159°	— 45
6.......	156	— 42 22	24 (10cc).	159° C	— 45 10
7.......	156	— 42 12	25......	159-160° C	— 45 55
8.......	156	— 42 41	26......	160° C	— 45 56
9.......	156	— 42 36	27......	160–161° C	— 47 10
10.......	156–156°5 C	— 43 8′	28 (10cc).	161-162	— 48 56
11.......	156°5 C	— 42 36	29 (10cc).	162-163	— 49 46
12.......	156,5	— 42 32	30......	163-165	— 51 22
13.......	156,5	— 43	31 (10cc).	165–167	— 52 38
14.......	156,5–157° C	— 43 2′	32 (10cc).	167–170	— 56 12
15.......	157° C	— 42 48	33 (10cc).	170–172	— 58 8′
16.......	157	— 43	34 (10cc).	172–175	— 62 9
17.......	157-157°5 C	— 43 12	35......	175–180	— 59
18.......	157°5 C	— 43 40	36 (10cc).	180–200	— 50 48

rature jusqu'à 145° C. Les terpènes de l'entraînement à la vapeur, séchés et fractionnés de 20 cmc. à 20 cmc., à l'aide d'un tube de Vigreux de 50 cm., nous donnèrent le tableau de distillation ci-dessus.

Il reste en outre un résidu visqueux de 27 cmc.

La colonne de fractionnement de Vigreux de 50 cm. ne permet donc pas une séparation parfaite des différents terpènes; mais on peut, à l'aide de la représentation graphique de la distillation, se rendre assez bien compte des fractions présentes. La courbe de la précédente distillation est la suivante : (*fig.* 2).

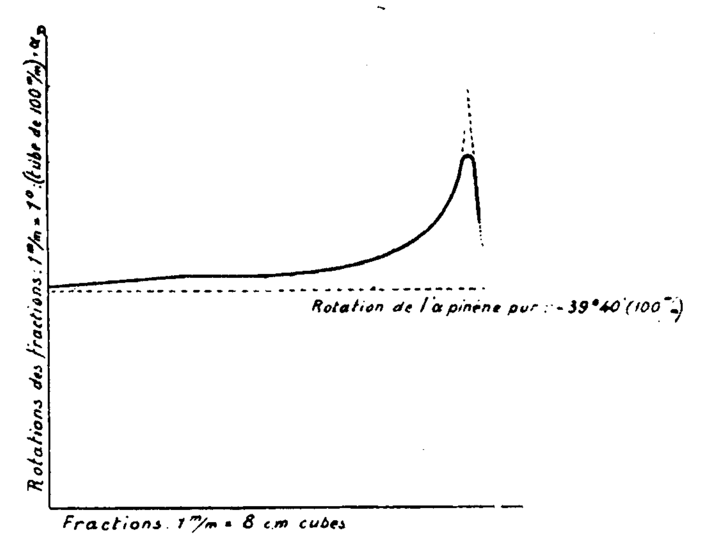


Fig. 2.

Nous y voyons donc un palier approximatif pour le pinène; puis, la courbe se rapproche assymptotiquement d'un maximum de rotation du limonène; puis elle descend pour les fractions des produits oxydés ou polymérisés au courant de la distillation.

Il est facile de construire, comme nous l'avons fait, par une ligne pointillée, le point vers lequel converge la branche ascendente de la courbe de distillation; l'intersection de cette partie de la branche avec le prolongement de la branche descendante (en pointillé également) nous indique (étant donnée l'imperfection de notre colonne de distillation), la rotation maxima probable du limonène présent. Les petites quantités trouvées de produits d'oxydation ou de polymérisation des terpènes ne se formant qu'au cours de la distillation, nous pouvons donc tabler sur le fait, que dans les terpènes que nous avons entraînés à la vapeur, il n'y a rien qu'un mélange de pinène gauche (rotation — 39°40' pour la raie jaune du sodium) et de limonène gauche (rotation pour la même raie : — 78°). N'ayant donc que deux corps de rotations différentes, il nous est facile, à l'aide de la méthode de Biot, de déterminer la

teneur d'un mélange en chacun de ses constituants, si nous connaissons la rotation. Le rapport entre la rotation et la teneur d'un mélange en limonène et pinène est indiqué par le petit graphique ci-dessous : (*fig. 3*).

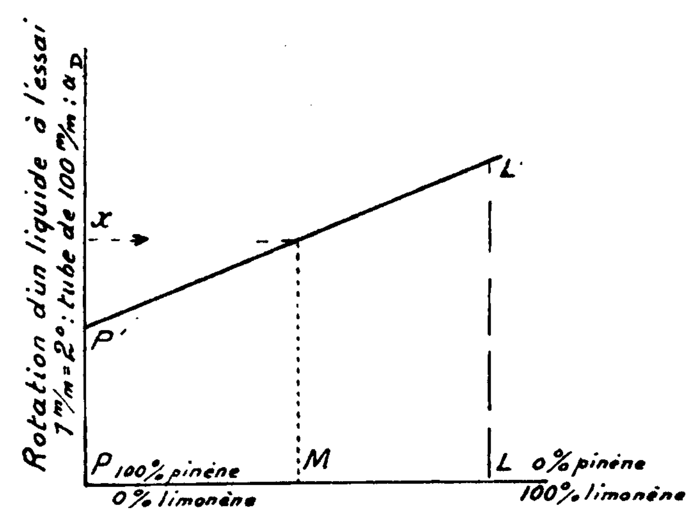


Fig. 3.

Pour déterminer la teneur en limonène d'un mélange obtenu dans une de nos réactions, on n'a qu'à prendre la rotation des terpènes entraînés à la vapeur, dans un tube de 100 mm., pour la raie jaune du sodium, et rechercher, quel point correspond sur la ligne P′ L′ à ce chiffre x lu en ordonnée; les abscisses correspondant sur la ligne P L indiqueront la teneur en pinène, de M à L; et en limonène, de M à P.

Nous pouvons donc, à l'aide de ce graphique, établir quantitativement la relation qui existe entre les différentes quantités d'acide mis en œuvre et la quantité de limonène qu'elles engendrent. Ainsi, pour la réaction de 1 mol. de nopinène/1 mol. d'acide, nos terpènes ont une rotation de — 43-45°; ceci correspond à une teneur en limonène de 10,5 0/0, pour la réaction de 1 mol. de nopinène/2 mol. d'acide, nos terpènes ont une rotation de — 47°,15; ceci correspond à une teneur en limonène de 19,9 0/0; enfin, pour la réaction de 1 mol. de nopinène/3 mol. d'acide, les terpènes d'entraînement à la vapeur ont une rotation de — 51°,7, ce qui correspond à une teneur en limonène de 33,5 0/0.

Il est intéressant de représenter à l'aide d'une courbe, le rapport entre l'acide mis en œuvre, et le rendement en limonène, comme nous l'avons fait pour le rapport entre l'acide et le bornéol. Le rendement en limonène est calculé à l'aide de la teneur des ter-

pènes en limonène, et la quantité totale obtenue en terpènes entraînés à la vapeur.

Cette courbe, qui est une droite (*fig. 4*), comparée avec celle

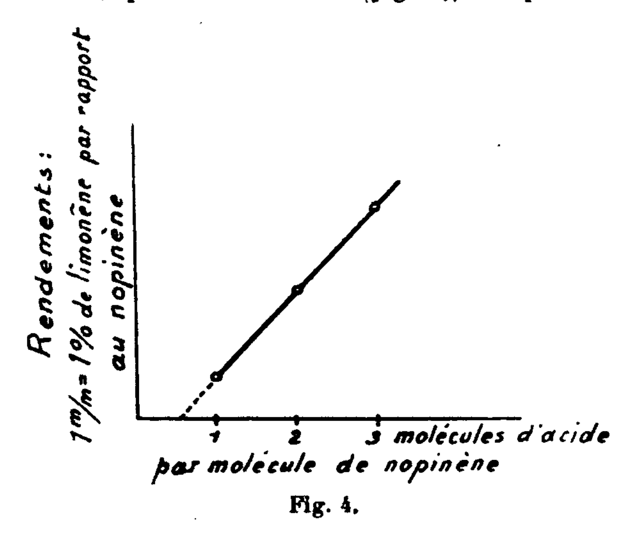


Fig. 4.

des rendements en bornéol, nous a permis de voir, que l'augmentation de la quantité d'acide mise en œuvre, et de ce fait, l'augmentation de la concentration de l'acide, augmente plus fort le rendement en limonène, que le rendement en bornéol. C'est cette constatation qui nous a incité à étudier l'influence de la dilution sur la réaction. Nous avons gardé le rapport entre le nopinène et l'acide mis en œuvre, mais nous avons dilué ce dernier.

En superposant les deux courbes qui régissent, l'une le rendement en bornéol par rapport aux quantités d'acide mis en œuvre, et l'autre, le rendement en limonène par rapport aux mêmes quanlités d'acide, nous voyons que (*fig. 5*) la réaction de la formation du limonène est figurée par une droite; pour chaque quantité d'acide mis en œuvre, une quantité directement proportionnelle en limonène est obtenue; la réaction de la formation du limonène est donc monomoléculaire; elle se passe selon la formule IV. La réaction de la formation du bornéol, qui découle de la formation de l'éther de bornyle, est régie, par contre, par une courbe de deuxième degré. Cette réaction de formation d'éthers de bornyle doit donc être bimoléculaire, et sa constante de réaction doit répondre à la formule :

$$\frac{[C^{10}H^{16}][C^6H^5COOH]^2}{[C^{10}H^{17}O.CO.C^6H^5} = K$$

Nous pouvons calculer la constante K de cette réaction, si l'on admet qu'elle puisse être réversible. Ceci, quoique n'étant pas absolument exact, peut tout de même être admis par rapprochement, en comparant l'effet de l'addition de l'acide au nopinène à celui de l'addition de l'acide trichloracétique à l'amylène étudié en

son temps par Nernst et Hohmann (1), et en négligeant le fait que les terpènes formés par scission des éthers terpényliques instables obtenus intermédiairement, ne sont pas d'une structure identique au terpéne initial (nopinène), mais en sont les isomères.

Pour effectuer ce calcul, nous opérons avec les concentrations

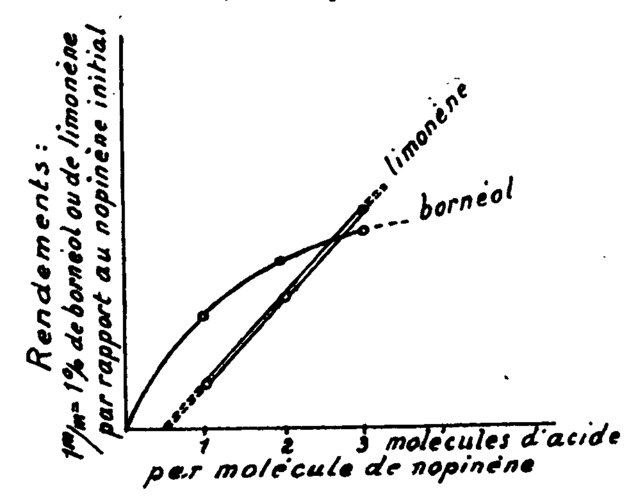


Fig. 5.

des corps qui réagissent. Ainsi, *a* est la concentration du nopinène; *b* celle de l'acide benzoïque, et *c* celle de l'éther de bornyle formé; nous avons déterminé le rendement, et de ce fait la concentration en éthers de bornyle, en faisant réagir, sur une molécule de nopinène, une, puis deux, puis trois molécules d'acide benzoïque, et en titrant par saponification, après neutralisation préalable de l'acide libre présent, l'éther de bornyle dans une partie aliquote de la masse. La réaction s'effectuait en chauffant le nopinène dans un ballon muni d'un tube à reflux et d'un thermomètre, avec les quantités fixées d'acide, pendant 30 h. à 125-130° C. On a ainsi obtenu :

						0/0		
(I)	Avec	1	mol. de nopinène et	1	mol. d'ac. :	12,1	d'éthers de	bornyle
(II)	—	1	—	2	— :	12,9	—	—
(III)	—	1		3	— :	11,7	—	—

Pour la réaction I, nous avons donc :

c) : 0,121;

a) : 0,5 — 0,0635 = **0,4365**. Le chiffre de 0,0635 étant la part des terpènes dans les éthers de bornyle obtenus (52,7 0/0 de 0,121).

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1893, p. 352. — Nernst, *Traité de chim. gén.*, t. 11, p. 32.

$b)$: 0,5 — 0,0575 = **0,4425**. Le chiffre de 0,0575 étant la part de l'acide dans les éthers de bornyle obtenus (47,3 0/0 de 0,121).

$\frac{ab^2}{c} = K = 0{,}71$.

Pour la réaction II, nous avons : $c)$ = 0,129; $a)$: 0,33 — 0,068 = 0,262; $b)$: 0,66 — 0,061 = 0,60; $\frac{ab^2}{c} = K' = \mathbf{0{,}75}$.

Pour la réaction III, nous avons enfin : $c)$ = 0,117; $a)$: 0,25 — 0,062 = 0,188; $b)$: 0,75 — 0,055 = 0,695; $\frac{ab^2}{c} = K'' = \mathbf{0{,}77}$.

Nous voyons donc, que la constante K avec ses valeurs de 0,71, 0,75, et 0,77 correspond bien, aux erreurs d'expérience près, à une réaction bimoléculaire, en ce qui concerne la formation des éthers de bornyle à partir du nopinène.

La superposition des deux lignes de la figure 5 nous confirme encore un fait. Il en ressort que la formation du limonène ne commence qu'à partir du moment où la quantité d'acide mis en œuvre dépasse 1/2 molécule pour 1 molécule de nopinène; c'est-à-dire que, avec des acides dilués, il ne doit pas y avoir de limonène formé.

Nous avons étudié ceci d'une façon plus précise, et nous l'avons trouvé confirmé, comme les essais que nous allons décrire le démontrent.

Influence d'un diluant sur le rendement en éthers de bornyle et en limonène à partir du nopinène. — Les réactions décrites précédemment, c'est-à-dire 1 molécule (275 gr.) de nopinène traité avec 1 molécule d'acide benzoïque (250 gr.) et 1 molécule de nopinène traitée avec 2 molécules d'acide benzoïque ont été répétées, en diluant toute la masse réagissante avec 1000 cmc. de toluène; la température étant de 123° C pendant 30 heures, les conditions de l'expérience étaient, à part la dilution, identiques aux conditions d'auparavant. Dans ces essais, le nopinène était dilué 4,16 fois; c'est avec 4,16 qu'il faut donc multiplier les chiffres d'analyse obtenus dans cette série d'expérience, si nous les voulons comparables aux chiffres obtenus dans la série des essais effectués sans dilution, ces chiffres se rapportant à des rendements calculés en 0/0 du nopinène mis en œuvre.

Nous choisirons, dans une série d'essais différents effectués, la réaction d'une molécule de nopinène avec 2 molécules d'acide benzoïque, afin de l'étudier plus en détail. Nous avons vu que le liquide, séparé des cristaux d'acide benzoïque qui n'avait pas réagi lors de l'opération sans diluant, titrait 20,5 0/0 de bornéol; dans l'opération avec diluant, il titrait 4,85 0/0 de bornéol; multiplié avec sa dilution de 4,16, on obtient environ 20,2 0/0; c'est-à-dire que le nopinène donne, chauffé sans diluant à 125° C., pendant 30 heures avec 2 molécules d'acide, environ 20,5 0/0 de bornéol sous forme de benzoate de bornyle; chauffé avec la même quantité d'acide,

dilué à 33 0/0 avec du toluène, à la même température et pendant la même durée, il en donne 20,2 0/0, c'est-à-dire autant comme avec l'acide non dilué.

Mais en ce qui concerne les terpènes monocycliques, c'est-à-dire le limonène, c'est tout à fait différent. Dans la réaction sans diluant, l'entraînement à la vapeur nous donne des terpènes dont la rotation est de —47°,15 ce qui indique, d'après notre figure 3, une teneur de limonène de 19,9 0/0 (et un rendement de 16 0/0 environ). Dans la réaction avec diluant, le produit d'essorage, entraîné à la vapeur, nous donne un mélange de terpènes et de toluène. Pour se rendre compte de l'effet de l'essai sur les terpènes, il faut fractionner leur mélange avec le toluène. C'est ce que nous avons fait, après avoir soigneusement séché le mélange. Nous avons obtenu, à l'aide d'une colonne Vigreux de 50 cm., trois fractions principales ; la première, de 450 cmc. passait de 110 à 113° C., et avait une rotation de —0°37'; c'était du toluène presque pur, à peine souillé d'un peu de terpène que nous identifierons plus bas ; la deuxième fraction, de 250 cmc. environ, passait de 113° à 154° C., et avait une rotation de —8°22'; c'est un mélange de terpènes et de toluène; enfin, la troisième fraction, qui passait de 155° C. à 162°,1/2, était de 142 cmc., et avait une rotation de —38°8'.

Cette rotation, très proche de celle du pinène pur (—39°40') fit que nous avous soumis cette fraction à une rectification soigneuse ; il en est résulté le tableau de distillation suivant :

Fractions	Pt d'éb.	Rotation (raie jaune du sodium, 100 mm.)	Fractions	Pt d'éb.	Rotation (raie jaune du sodium, 100 mm.)
I 10cc.	—155°5 C	—37°22'	VII 10cc.	—158° C	—38°17'
II —.	—156,25	—38 9	VIII —.	—158,5	—38 18
III —.	—157	—38 28	IX —.	—159	38 20
IV —.	—157	—38 39	X —.	—160	—38 20
V —.	—157	—38 40	XI —.	—161	—38 22
VI —.	—157,5	—38 24	XII —.	—162,5	—38 44
Résidu épais, 16 cc.					—34 16

Nous voyons par ce tableau et la courbe de distillation qui le représente (*fig.* 6), que les terpènes sont d'une composition constante (palier de la courbe) et correspondent à peu de chose près, à du pinène pur.

C'est donc du pinène pur qui souille les fractions principales toluéniques, et ce à raison de 1,6 0/0 pour la fraction bouillant de 109 à 113° et à raison de 21 0/0 pour la fraction intermédiaire bouillant de 113° à 155° C. Pour éviter un fractionnement fastidieux du diluant, nous avons employé surtout de l'huile de paraffine, qui

n'est pas entraînable à la vapeur, dans une autre série d'essais. Les résultats étaient identiques. Toutefois, pour faciliter la saponification des échantillons servant à doser l'éther de bornyle, il est prudent d'ajouter dans ce cas quelques cmc. de cyclohexanol.

L'emploi du diluant a donc pour résultat de supprimer la formation des terpènes monocycliques, tout en maintenant sans la modifier la réaction qui mène aux éthers de bornyle et au pinène,

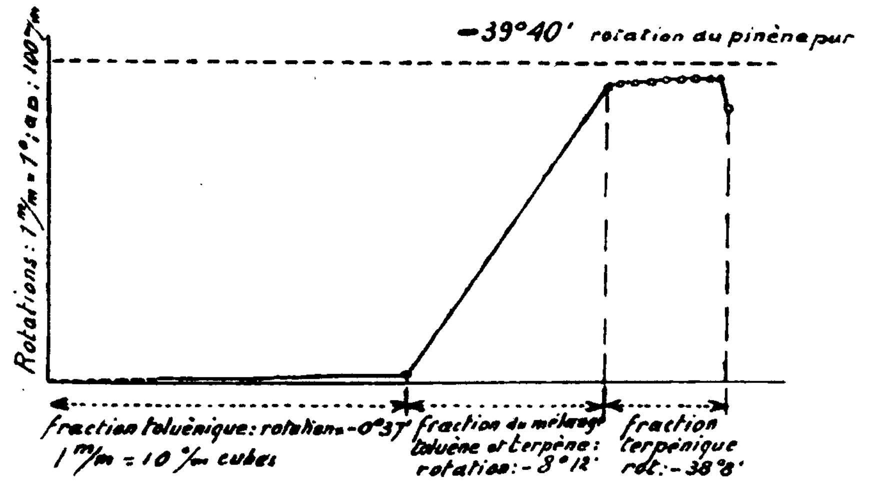


Fig. 6.

lorsque l'on chauffe du nopinène avec des acides organiques faibles.

Ceci semble confirmer une fois de plus l'opinion que nous avons émise antérieurement *(loc. cit.)* à savoir que la double liaison semicyclique du nopinène est plus réactive que la liaison pontale, car, tandis que cette dernière ne réagit pas, dans certaines conditions, avec des acides organiques dilués ou faibles, la double liaison semicyclique, elle, réagit dans les mêmes conditions.

Conclusions. — La formation d'éthers de bornyle à partir du nopinène, en traitant ce corps avec des acides organiques, est une réaction bimoléculaire ; elle se fait selon la formule II. Cette réaction est toujours accompagnée de la formation du pinène, qui se fait selon la formule I ; et cette formation du pinène est monomoléculaire ; c'est ce pinène qui est ensuite transformé en terpènes monocycliques, selon la formule IV, puisque la réaction de leur formation est monomoléculaire. Le nopinène, en effet, ne peut pas donner des terpènes monocycliques sous forme d'une réaction monomoléculaire. En diluant l'acide qui attaque le nopinène, on supprime la réaction selon la formule IV, et il n'y a que des éthers de bornyle et du pinène qui se forment, si la température est adéquate.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie Landaise de la gemme et ses dérivés.)

N° 174. — Sur les chlorhydrates liquides de pinène; par MM. Marcel DELÉPINE et Charles CACHAT.

(12.11.1926.)

La chlorhydratation des essences de térébenthine a fait l'objet d'une multitude de travaux; on sait qu'à côté d'un solide aisément séparable, très étudié, auquel son utilisation pour la préparation artificielle du camphre donne une importance primordiale, il apparaît toujours un liquide, constituant ce que l'on appelle ordinairement le *chlorhydrate liquide de pinène.*

Les résultats acquis dans l'étude de ce dernier sont loin d'égaler ceux qui concernent le chlorhydrate solide : tels auteurs, surtout les premiers, le traitèrent comme une espèce; tels autres s'attachèrent à une fraction déterminée sans s'occuper du reste. C'est ce que fera ressortir l'historique ci-dessous, un peu étendu, bien que nous ayons omis beaucoup de détails, mais nécessaire pour suivre l'évolution de la question et la situer au moment où nous avons entrepris nos recherches.

HISTORIQUE (1). — En 1803, lors de sa découverte du chlorhydrate solide d'essence de térébenthine ou camphre artificiel, Kind (2) observa la formation accessoire d'un liquide brun; la même année, Trommsdorff (3) répéta l'expérience de Kind et constata que ce liquide brun distillait en se décomposant. En l'an XII, Cluzet, Chomet et Boullay (4), tout en notant de grandes différences entre le camphre artificiel de Kind et le camphre naturel, s'occupèrent aussi du liquide; ils distillèrent l'eau-mère foncée du camphre artificiel et obtinrent une huile ambrée, légère, très combustible. En 1806, Gehlen (5) confirma les résultats précédents et émit l'opinion que liquide et solide résultaient de l'association du gaz chlorhydrique avec l'essence. En opérant dans un mélange réfrigérant avec une essence purifiée, Thénard (6) obtint un solide et un liquide incolores; 100 gr. d'essence lui fournirent 110 gr. de solide et 20 gr. de liquide; notons, en passant que, depuis, aucun observateur n'obtint d'aussi beaux résultats. Quoiqu'il en soit, Thénard donna un nouveau poids à l'idée de Gehlen que solide et liquide étaient des combinaisons de gaz chlorhydrique avec l'essence, le liquide pouvant toutefois provenir d'un autre principe que le solide.

(1) On trouvera un historique complet et détaillé dans la Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie), de M. Ch. Cachat, soutenue à la Faculté de Pharmacie de Paris, en juin 1926 sous le titre : *Contribution à l'étude des chlorhydrates liquides de pinène.*

(2) KIND, *Trommsdorff's Journ. d. Pharm.*, 1803, t. **11**, 2e partie, p. 132.

(3) TROMMSDORFF. *Trommsdorff's Journ. d. Pharm.*, 1803, t. **11**, 2e partie, p. 135.

(4) Rapport lu à la Société de Pharmacie de Paris, *Ann. Chim.* (1) an XII, t. **51**, p. 270.

(5) A. F. GEHLEN, *N. allg. Journ. d. Chem.*, 1806, t. **6**, p. 458.

(6) THÉNARD, *Mém. de Phys. et de Ch. de la Soc. d'Arcueil*, 1809, t. **2**, p. 23.

En 1818, Houton-Labillardière (7) établit que la fixation du gaz sur l'essence ne devait pas être comparée à son action sur l'alcool, car il ne se forme pas d'eau; il prouva qu'il n'y a pas d'oxygène dans les chlorhydrates et que solide, aussi bien que liquide, sont composés des mêmes éléments : carbone, hydrogène et acide muriatique, mais ses données quantitatives sont inexactes. En 1831, Oppermann (8) ne fut pas beaucoup plus heureux dans l'analyse du solide; il était réservé à Dumas (9) d'établir, deux ans plus tard, la véritable formule du camphre artificiel, soit $C^{10}H^{17}Cl$; formule que confirmèrent Blanchet et Sell (10) en 1833.

Toutefois, Oppermann (8) avait fait une observation intéressante sur le liquide; c'est qu'il ne fournissait pas de cristaux par une nouvelle action du gaz. Blanchet et Sell s'occupèrent aussi du liquide : ils notèrent qu'il n'acidifie pas l'eau en quelques heures et le soumirent aux décompositions que l'on savait déjà effectuer sur le solide; en le distillant sur la chaux, ils obtinrent un carbure fluide incolore comme l'essence de térébenthine; de densité 0,86, dont ils se contentèrent de dire, qu'il devait être isomérique de l'essence de térébenthine.

Il faut arriver à Soubeiran et Capitaine (11), en 1840, pour avoir des observations plus décisives sur la nature du liquide; l'ayant saturé, purifié à leur façon, etc., ils obtinrent un liquide (rouge), de densité 1.017, de pouvoir rotatoire — 19°,9 (jaune moyen) et ils démontrèrent qu'il avait la même formule $C^{10}H^{17}Cl$ que le solide. Ils appelèrent térébilène le carbure libéré du chlorhydrate liquide par la chaux et notèrent que ce carbure optiquement inactif, isomère de l'essence de térébenthine, ne redonnait pas de chlorhydrate solide par l'action du gaz chlorhydrique. On savait déjà que le térébène (camphène inactif) issu du chlorhydrate solide de pinène reforme un chlorhydrate solide.

La même année, en 1840, parut aussi un travail de Deville (12). Ayant préparé du chlorhydrate liquide, l'ayant refroidi à — 15°, puis distillé, il vit à un certain moment passer du chlorhydrate solide. Il en conclut que ce liquide contenait de notables proportions de solide et attribua à celles-ci le pouvoir rotatoire du liquide.

En 1852 et 1854, nous arrivons aux célèbres travaux de Berthelot sur l'essence de térébenthine (13). L'action du gaz chlorhydrique fut comprise dans le cycle des recherches et Berthelot étudia à la fois le solide et le liquide; les travaux de Berthelot comportent forcé-

(7) M. Houton-Labillardière, *Journ. de Pharm. et des Sc. access.* (1), 1818, t. **4**, p. 1.

(8) Dr Oppermann, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1831, t. **47**, p. 225.

(9) J. B. Dumas, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1831, t. **48**, p. 430 et surtout 1833, t. **52**, p. 404

(10) Blanchet et Sell, *Ann. d. Pharm.*, 1833, t. **6**, p. 259.

(11) E. Soubeiran et Capitaine, *Journ. de Ph. et de Ch.* (2), 1840, t. **26**. p. 1.

(12) H. Ste Cl. Deville, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1840, t. **75**, p. 38.

(13) M. Berthelot. Les carbures d'hydrogène, t. **2**, p. 437 à 511; *Ann. Chim. Phys.* (3), 1852, t. **37**, p. 224; *ibid.*, 1854, t. **40**, p. 5.

ruent, lorsqu'on atteint les détails, des imperfections dues aux moyens de son temps, bien qu'il eût cherché à s'y soustraire. C'est ainsi qu'ayant vu l'essence de térébenthine se modifier sous l'influence des acides, il tint à se procurer une essence fraîche et d'origine certaine. Il prépara donc une essence de pin de Sologne qui, d'après lui, bouillait à 161° et distillait homogène aux diverses phases de la rectification. Il n'y a pas de carbure terpénique ayant le pouvoir rotatoire indiqué (—42°,3 pour le jaune moyen) qui bouille à 161° et comme ses prédécesseurs, Berthelot a opéré au moins sur un mélange de pinène et de nopinène. Autre exemple : Berthelot dit qu'en saturant son essence à 60°, il n'eut que des traces de forme solide et qu'à 100°, il n'en put isoler; que dans l'alcool, l'essence donne intégralement un composé liquide dans lequel on ne peut déceler de chlorhydrate solide. On verra plus loin que si l'on s'astreint à l'utilisation d'une essence aussi homogène que possible (l'essence de pin d'Alep), il se forme encore abondamment du chlorhydrate solide à 100° et qu'en présence d'alcool, des rectifications minutieuses permettent d'en isoler en nature, sans préjudice de celui qui reste dans le liquide.

Berthelot a fait ressortir qu'en chlorhydratant en présence d'alcool ou d'acide acétique. on obtenait un mél. de comp. assez constante $3C^{10}H^{16}$, 4 ClH, liquide à la température ordinaire, qu'on peut regarder comme un mélange de deux molécules d'un mono-chlorhydrate avec une de dichlorhydrate. Comme en mélangeant du monochlorhydrate solide ordinaire avec du dichlorhydrate, on obtient une masse fluide à la température ordinaire, il y a là une cause de formation de liquide. Mais Berthelot a aussi admis qu'il pouvait y avoir un monochlorhydrate liquide spécifique associé au dichlorhydrate. D'ailleurs, dans le cas d'une chlorhydratation à sec, l'individualité d'un chlorhydrate liquide a été bien mise en lumière par Berthelot, en ce sens que le liquide possède un pouvoir rotatoire plus grand que le solide formé en même temps. Du même coup, l'opinion de Deville que ce liquide empruntait son activité optique au solide devenait insoutenable. Berthelot a donné à cet égard les valeurs des rotations pour les liquides obtenus à —30°, à 0°, 35°, 60° et 100° après séparation éventuelle du monochlorhydrate solide; il ne parle pas de distillation.

Il est intéressant de noter que l'individualité d'un chlorhydrate liquide fut une notion difficile à imposer. Ainsi, en 1877, ayant constaté qu'un chlorhydrate liquide d'australène (pinène dextrogyre), laissait apparaître par distillation fractionnée après saponification modérée par la potasse alcoolique près de 67 0/0 de chlorhydrate solide, Atterberg (14) fut porté à croire que l'espèce liquide n'existait pas, mais au lieu de reporter le pouvoir rotatoire observé sur le chlorhydrate solide, comme Deville, il l'attribuait à la présence d'essence inattaquée. Des doutes d'une autre nature furent également émis par Tilden (15), en 1879; pour lui, la principale cause

(14) A. Atterberg, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1202.
(15) W. A. Tilden, *D. ch. G.*, 1879, t. 12, p. 1131; *Chem. News*, 1879, t. 39, p. 256.

de formatiou d'un liquide pouvait être la liquéfaction dn monochlorhydrate par le bichlorhydrate, ainsi que la présence de cymène. Wallach, en 1887, tenait aussi l'abaissement du point de fusion du mélange de monochlorhydrate et de dichiorhydrate solides, pour principale cause de formation des chlorhydrates liquides (16).

Cependant, après Berthelot, d'autres auteurs confirmèrent l'existence d'un chlorhydrate liquide. Lors de ses recherches, en 1875, Riban (17) ayant privé du chlorhydrate liquide le mieux possible du monochlorhydrate dissous, retrouva le pouvoir rotatoire élevé annoncé par Berthelot; il distilla même son liquide dans le vide, mais sans en donner de propriétés définies. Toutefois, il se livra sur ce liquide à des investigations que nous rapportons plus loin et qui, interprétées selon nos connaissances actuelles, accusent la présence de chlorhydrate de limonène ou de dipentène. Une autre expérience dans laquelle il a constaté que chauffé avec de l'eau, le chlorhydrate liquide donne un produit à odeur de terpinéol s'accorde encore avec cette interprétation. En 1891, Marsh et Gardner (18), s'appuyant sur les données polarimétriques ont conclu formellement à l'existence d'un chlorhydrate liquide; alors que l'essence n'a absorbé qu'une molécule de ClH, il y a du chlorhydrate liquide; ce n'est donc pas la combinaison $C^{10}H^{16}.2ClH$ qui a pu contribuer à la production de ce liquide, puisqu'elle même ne s'est pas formée.

Telles sont les recherches dans lesquelles on a fait jouer un rôle essentiel à ce mélange liquide de chlorhydrates; elles n'ont rien élucidé de la nature du ou des chlorhydrates liquides présumés.

En 1883, Barbier (19) avait essayé de démontrer qu'il y a lieu d'envisager la pluralité des chlorhydrates liquides. Ayant chlorhydraté de l'essence de térébenthine française soit à sec, soit en milieu alcoolique à 70-80°, il rectifia les liquides et décrivit pour la chlorhydratation à sec une fraction bouillant à 120° sous 40 mm., de densité 1,017 à 0°, ayant $[\alpha]_D = -29°$; pour la chlorhydratation en milieu alcoolique, une fraction : Eb. = 120° sous 45 mm., de densité 1,016 à 0°, $[\alpha]_D = -6°,5$; de l'une et de l'autre, la potasse alcoolique à chaud, régénéra des carbures bouillant à 157°, avec des pouvoirs rotatoires respectifs de —40° et —19°,9. L'auteur ne donne aucun renseignement sur les autres fractions liquides.

Ce travail fut suivi de deux autres, très importants, en collaboration avec M. Grignard, publiés en 1904 (20) et en 1910 (21), lesquels eurent pour objet l'étude de la fraction la plus forte du liquide obtenu en présence d'alcool. Les auteurs se servirent d'une

(16) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 1887, t. **239**, p. 1.

(17) J. Riban, *Ann. Chim. Phys.* (5), 1875, t. **6**, p. 31.

(18) J. E. Marsh et J. A. Gardner, *Chem. Soc.*, 1891, t. **59**, p. 728.

(19) Ph. Barbier, *C. R.*, 1883, t. **96**, p. 1066; *Bull. Soc. chim.*, (2), 1883, t. **40**, p. 323.

(20) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 951.

(21) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, t. **7**, p. 342.

fraction 79-81° sous 13 mm. et par transformations successives en magnésien, puis en alcool, obtinrent de l'alcool fenchylique, en même temps que du bornéol accompagné d'isobornéol; ils pensèrent que l'alcool fenchylique provenait du nopinène et non pas du pinène. En réalité, pinène et nopinène conduisent à l'alcool fenchylique, comme M. Delépine l'a démontré avec l'acide benzoïque et l'acide trichloracétique. Ce même auteur a trouvé aussi du chlorure de fenchyle dans les produits de chlorhydratation à sec du pinène de l'essence de pin d'Alep (22) et il est certain que le nopinène en fournirait aussi, puisque M. Vavon (23) a constaté que les fractions d'essence de térébenthine d'origines très diverses passant de 155 à 165°, conduisent à conditions égales, aux mêmes proportions de chlorhydrate solide, et partant de liquide, bien que contenant des quantités sûrement inégales de pinène et de nopinène.

La production simultanée de fenchol et de bornéol constatée par Barbier et Grignard avec un chlorure liquide passé entre deux degrés, montre combien il est difficile de séparer les constituants. Il va donc de soi qu'il faut s'attendre à une grande complexité des liquides bruts. Pour les utiliser, M. Béhal (24) a proposé de les saponifier et en fait, elles contiennent des fractions camphéniques ou bornyliques abondantes.

Signalons aussi les recherches d'Aschan. En 1907, Aschan (25) en traitant les chlorhydrates liquides de pinènes d'essences américaines, par les bases, obtint des carbures à bas point d'ébullition (145-150°). Il partit de 5 kilos de ces carbures et y caractérisa une espèce nouvelle, le pinolène, dont il fit plus tard une étude plus approfondie (26). La complexité des essences américaines ne permet pas de décider si c'est l'α ou le β-pinène, ou une autre substance, qui a engendré ces combinaisons. Toutefois, Aschan n'a pas hésité à faire des pinènes le générateur commun des dérivés bornyliques et fenchyliques. Rappelons encore que ce même savant (27) a, en 1914, publié son travail relatif au chlorhydrate tertiaire ou véritable du pinène dont il a été déjà question dans le travail de M. Delépine sur la réaction de Bouchardat et Lafont.

De cet ensemble, il résulte donc principalement que ce que l'on appelle chlorhydrate liquide de pinène contient encore en dissolution du chlorhydrate solide, qu'il s'y trouve du chlorure de fenchyle et que la liquidité peut être attribuée pour une certaine part à la présence simultanée de monochlorhydrate et de bichlorhydrate. Les recherches, à part celles déjà mentionnées de M. Delépine, furent effectuées avec des essences ne constituant pas sûrement un terpène unique. Il nous a donc semblé qu'il y aurait intérêt à les

(22) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1479.
(23) G. Vavon, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1428. — D'après M. G. Austerweil (C. R. du 5e Congrès de Chimie industrielle, 1925), le nopinène donnerait un rendement un peu meilleur que le pinène.
(24) A. Béhal, Brevet fr. n° 361.978. 8 déc. 1905.
(25) O. Aschan, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2750.
(26) O. Aschan, *Ann. Chem.*, 1912, t. 387. p. 1.
(27) O. Aschan, *Oversikt Finska Vetensk. Soc.*, 1914, t. 57 (A), p. 35, d'après *Chem. Zentrall.* de 1921, II, p. 629.

compléter en partant de l'essence de pin d'Alep et en examinant, non plus une portion arbitrairement choisie, mais toutes les portions amenées à un degré de simplification convenable par des distillations fractionnées.

La majeure partie de notre travail a porté sur le liquide provenant de la chlorhydratation à froid, mais nous avons aussi jeté un coup d'œil sur ceux de la chlorhydratation à sec à 100° et en présence d'alcool absolu à 70°.

Chlorhydratation a froid. — Nous avons traité 4kg500 d'essence de pin d'Alep rectifiée, ayant $\rho_D = 41°,8$ sous 1 dm., par fractions de 500 gr., placées dans un vase entouré de glace; la combinaison du gaz avec le pinène dégageant une chaleur sensible, la température intérieure montait vers 8-10°; puis au moment de la cristallisation commençante elle s'élevait à 45-50°, sans qu'on pût l'abaisser. Il n'est pas impossible que dans les conditions de vitesse que nous avons adoptées, l'opération durant de 4 h. à 4 h. 1/2, il n'y ait accumulation de ce chlorhydrate primaire dont a parlé Aschan et qu'à un moment donné, il ne se transforme avec dégagement de chaleur en les autres chlorhydrates. Quoi qu'il en soit, nous avons arrêté les opérations lorsque le gaz traversait l'essence en ne s'y absorbant plus que très partiellement, sa vitesse étant maintenue. Il fut ainsi fixé 1070 gr. de ClH, au lieu de 1207, nombre théorique. Ce défaut de chlorhydratation qu'on eût évité en insistant nous a été utile, car il a permis de reconnaître la transformation intéressante d'une partie de l'essence en limonène actif. Nos liquides étaient à peine teintés de jaune.

Par un premier essorage, puis un long repos, puis des refroidissements à — 10°, nous avons séparé 3490 gr. de chlorhydrate solide, soit près de 80 0/0 du poids du pinène; après un essorage sur papier filtre, ce chlorhydrate avait $[\alpha]_D = 31°,6$ dans $CHCl^3$. Le liquide pris tel quel, de densité 0,98 à 18°, tournait à droite d'environ 40° dans les solvants variés (extrêmes 43° en CS^2, 39°,5 dans l'alcool absolu) alors que, sans solvant, il déviait d'environ 38° (de 36° à 39° comme extrêmes dans les 9 opérations distinctes); il ne saurait donc être considéré comme une solution de chlorhydrate solide.

Une fois privé de sa partie cristallisable à — 10°, ce liquide fut soumis à d'interminables rectifications sous pression réduite, au bain d'huile, soit avec une colonne Crismer, soit avec un tube de Vigreux. On se basait sur les points d'ébullition de 5 en 5° et surtout sur les pouvoirs rotatoires pour le classement des fractions et leur réunion éventuelle pour les distillations suivantes. Notre liquide s'est ainsi réparti de 58-60° à 115° sous 15 mm. Au cours de ces rectifications les portions 90-95° et 95-100° fournirent presque toujours des cristaux de monochlorhydrate solide, soit directement, soit après refroidissement (au besoin dans le chlorure de méthyle). On en retira ainsi après un nombre considérable de distillations, cristallisations, essorages, encore 646 gr. de solide. La présence d'aussi importantes quantités de solide passerait inaperçue si on ne fractionnait pas avec persistance; elle justifie les récupérations dont il est question dans le brevet de M. Béhal (24).

Finalement, les parties liquides se répartirent de la façon suivante, sous 15 mm. :

Eb.	Densité (18° env.)	ρ sous 1 dm.	Cl 0/0
58-60°	0,858	44°2	»
60-65	0,855	52,1	»
65-70	0,858	60,4	»
70-75	0,856	80,5	»
75-80	0,880	69,5	6.65
80-85	0,910	50,8	10.98
85-90	0,927	40,2	11.65
90-95	0,976	21,5	17.05
95-100	1,061	25,8	20.03
100-105	0,989	51,4	20.00
105-110	0,986	62,5	20.83
110-115	0,987	64,8	21.07

Nous ne donnons pas les poids finaux, vu les nombreux essais de toutes sortes et les centaines de mesures polarimétriques exécutés au cours des fractionnements qui n'étaient, d'ailleurs, pas encore terminés avec les données précédentes. Par exemple, les portions 80-85°, 85-90° contiennent certainement la moitié de leur poids de carbure qui en diminue la densité et en élève le pouvoir rotatoire; mais comme elles ne pesaient respectivement que 14 et 34 gr , on n'eut guère enrichi les fractions voisines. La séparation de toutes ces substances est au moins aussi difficile que celle des bases pyridiques, sinon plus.

Les poids maxima se rencontraient dans les fractions 58-60°, 70-75°, 100-105°, 105-110.

Fractions 58-60°, 60-65°, 65-70°. — Ces fractions (pesant plus de 100 gr.) ont une densité de carbures. En fait, on y trouve moins de 1 0/0 de chlore.

La première bouillait à 155-156° sous la pression atm., comme le pinène originel dont elle possédait exactement l'odeur; sa dispersion rotatoire était fort voisine de celle du pinène α. Oxydés par le permanganate de potassium (en présence de sulfate d'ammonium ou de sulfate de pyridine, suivant un procédé sur lequel nous reviendrons), 13 gr. de cette fraction 58-60° ont fourni 5 gr. d'acide pinonique brut; cet acide a été transformé en une semi-carbazone ayant presque exactement l'activité optique d'une semi-carbazone faite avec le pinène originel. C'est-à-dire que le pinène non encore combiné n'avait pas été influencé par l'acide chlorhydrique, ni par les multiples rectifications qu'il avait subies.

Les deux fractions suivantes, à odeur de pinène très nette aussi, n'ont pas été examinées davantage. Elles constituent des mélanges de pinène et de limonène.

Fraction 70-75°. — Cette fraction assez importante (56 gr.) ne contient également que très peu de chlore; elle possède une franche odeur citronnée; son fort pouvoir rotatoire fait tout de suite penser au *d*-limonène. Notre produit était assez pur pour que nous ayons

pu le transformer sans trop de difficulté en tétrabromure fus. à 103° (tube capill.), après trois cristallisations dans l'alcool absolu; ce tétrabromure avait $[\alpha]_D = +72°$ en $CHCl^3$ (à 1 gr. p. 20 cc.) et fondait sans dépression après mélange avec un tétrabromure préparé avec du limonène de l'essence de citron. Wallach indique : F. à 104° et $[\alpha]_D = +73°,3$.

Fractions 75 à 100°. — Sachant que les monochlorhydrates $C^{10}H^{16}.ClH$ contiennent 20,57 0/0 de Cl, on voit que ces fractions constituent des mélanges de carbures avec de plus en plus de chlorhydrate. Ce ou ces chlorhydrates doivent posséder un assez faible pouvoir rotatoire, car ils empruntent certainement une partie de leur activité optique au *d*-limonène. Rectifiées à la pression ordinaire, les fractions 80-85° et 85-90° ont passé de 176 à 185°. Elles correspondent ainsi que les suivantes à celles dans lesquelles on trouve du chlorure de fenchyle.

La fraction 90-95°, malgré les refroidissements et distillations, retenait certainement encore du chlorhydrate solide de pinène (ou chlorure de bornyle), étant donnée sa résistance à l'action de l'acétate de potassium ou même de la soude alcoolique, l'acétate n'ayant enlevé que 1 0/0 de chlore et la soude 11,4 0/0 après 3 h. à l'ébullition sur les 17 0/0 qu'elle contenait. On sait que le chlorhydrate de pinène est très résistant envers les agents ci-dessus La portion 95-100° peu abondante n'a pas été examinée; elle doit contenir du monochlorhydrate solide associé au chlorure de fenchyle et à un peu de chlorhydrate de limonène dont l'existence a été prouvée dans les fractions suivantes.

Fraction 100-105°. — Cette fraction a la composition d'un monochlorhydrate, mais elle est restée complexe en dépit des rectifications. La soude alcoolique après 3 heures à l'ébullition n'en enlève que 8 0/0 de chlore sur les 20 qu'elle contient et ce nombre ne varie guère avec une action plus prolongée; de même pour l'acétate de potassium. On a traité une quantité importante de ce produit (68 gr.) par la soude alcoolique et entraîné à la vapeur les produits de la réaction; distillés à maintes reprises sous 15 mm., ils ont fourni au-dessous de 80°, 9 gr. de produit peu actif; de 80 à 82°, 13 gr., $\rho_D = 67°,2$; de 82 à 85°, 5 gr., $\rho_D = 39°,7$; de 85 à 95°, 4 gr., $\rho_D = 21°,1$, plus 7 gr. de chlorhydrate solide, fus. à 126° env., avec $[\alpha]_D = +37°,4$; c'était encore du chlorhydrate solide.

Les 13 gr., passant de 80 à 82° sous 15 mm., distillèrent de 174 à 177°, sous la pression ordinaire et conformément à ce que leur pouvoir rotatoire élevé laissait attendre, purent être transformés en tétrabromure de *d*-limonène, ayant $[\alpha]_D = 70°,3$ dans $CHCl^3$.

Les fractions suivantes distillées également à la pression ordinaire passèrent de 180 à 190° et on put obtenir un tétrabromure fus à 115-116°, comme le tétrabromure de terpinolène.

Ainsi donc, la fraction 100-105° contient du chlorhydrate de limonène très actif, à côté de chlorhydrate solide et d'un chlorhydrate générateur de terpinolène. Le limonène trouvé dans les fractions basses provient évidemment du chlorhydrate de limonène, en vertu de ces échanges d'hydracides dont Aschan a donné des

exemples (28), ainsi que Kondakoff et Saprikin (29). Ces auteurs ont établi expérimentalement que le pinène est capable d'enlever l'acide chlorhydrique d'autres chlorhydrates de terpènes divers, en vertu de cette réserve d'énergie sur laquelle Berthelot avait basé sa notion d'isomérie dynamique (30). Comme nous n'avions pas poussé à fond notre chlorhydratation, puisqu'il restait du pinène, celui-ci avait pu déchlorhydrater le chlorhydrate de limonène. La différence entre nos résultats et les expériences en question, c'est que celles-ci furent faites à chaud, entre les produits préalablement isolés, tandis que les nôtres se passaient à basse température entre les substances en voie de réaction. Le terpinolène proviendrait des transformations propres au limonène et déjà connues.

Fraction 105-110°. — D'après son pouvoir rotatoire, il était évident que cette fraction contiendrait aussi du chlorhydrate de limonène. La soude alcoolique ne libère que les deux tiers de son chlore, sans doute parce qu'elle renferme encore du chlorure de bornyle. Nous nous sommes contentés de vérifier que, chlorhydratée à nouveau, en milieu acétique, elle fournissait du dichlorhydrate de dipentène; nous avons obtenu effectivement des cristaux inactifs, fus. à 49°, contenant 34,4 0/0 de Cl, au lieu de 34,9, ne changeant pas de point de fusion par mélange avec du dichlorhydrate de dipentène d'une toute autre origine.

Nous avons aussi constaté que le carbure qu'on en extrayait par décomposition par le procédé Reychler au phénate de potassium fournissait ce même dichlorhydrate par chlorhydratation en milieu acétique.

Riban (17) avait autrefois réalisé des expériences qu'il est intéressant de rapprocher des précédentes. Ayant constaté qu'une solution éthérée d'un chlorhydrate liquide déterminé laissait déposer 5 0/0 de solide par évaporation lente, il reconnut que cette même solution en donnait 11 0/0 si on la rechlorhydratait avant évaporation. Cela veut dire qu'il y avait dans le liquide considéré, à côté de solide préexistant (du dichlorhydrate de dipentène) un monochlorhydrate de limonène ou de dipentène capable de fixer une deuxième molécule d'acide en solution éthérée, de même que dans nos expériences; mais dans les nôtres, le liquide était infiniment plus riche en chlorhydrate de limonène et ne contenait pas sensiblement de dichlorhydrate préformé.

Fraction 110-115°. Cette fraction contient vraisemblablement un peu de dichlorhydrate, d'après le léger excès de chlore dosé, bien que nous n'ayons pu en isoler. Elle s'est décomposée aux deux tiers par la soude alcoolique (en 3 heures à l'ébullition) et a fourni un carbure d'odeur citronnée très actif, de densité 0,8682 à 18°, avec $\rho_D = 66°,8$, carbure qu'on a pu transformer en tétrabromure de limonène.

(28) O. Aschan, *Ofversigt Finska Vetenskaps. Soc.*, 1915, t. **58**, p. 9, d'après *Chem. Zentralbl.* 1918 (II), p. 953.

(29) J. H. Kondakoff et S. Saprikin, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 726.

(30) M. Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, t. **2**, p. 405. — *Ann. Chim. et Phys.* (7), 1895, t. **4**, p. 107.

CHLORHYDRATATION A 100°. — Berthelot avait indiqué que la chlorhydratation à 100°, de son essence estimée pure, ne donnait pas trace de chlorhydrate solide après refroidissement, ni même par l'acide azotique fumant. L'essence de pin d'Alep chlorhydratée à 100° nous a fourni, par simple refroidissement la moitié de son poids d'un chlorhydrate solide ayant $[\alpha]_D = 26°6$, seulement moins actif que si l'on avait opéré à froid. Le liquide était encore très dextrogyre, $\rho_D = 33°$, un peu plus abondant que précédemment: rectifié, il a, comme plus haut, fourni dans les fractions 90-100°, de nouveau chlorhydrate solide, de pouvoir rotatoire voisin de celui qui s'était spontanément séparé. Nous n'avons pas poussé davantage les investigations ; elles montrent seulement d'assez faibles modifications par rapport à la chlorhydratation à froid, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre des résultats de Berthelot sur l'essence de térébenthine de Sologne.

CHLORHYDRATATION EN SOLUTION ALCOOLIQUE. — Nous nous sommes conformés aux indications de Barbier : passage de ClH sec à refus dans un mélange d'essence de pin d'Alep avec deux fois son volume d'alcool absolu, maintenu à 60-70°. Dans ces conditions, après refroidissement, il ne se sépare pas de solide. La rectification répétée conduit à des fractions qui se sont étagées de 77 à 120° sous 15 mm., avec une prédominance marquée de 80-82° (273 gr. à partir de 860 d'essence) et de 110 à 120°. La première correspond bien aux données de Barbier et Grignard; elle avait pour densité à 19°, 0,968, $\rho_D = +9°,8$ et contenait 19,2 0/0 de chlore (nombre un peu bas à cause de la présence vraisemblable de carcarbure accusée par la faible densité); changée en magnésien, oxydée, etc., elle a fourni finalement de la fenchonoxime-β dextrogyre, ayant $[\alpha]_D = 119°,6$. Elle contient donc du chlorure de fenchyle, comme l'avaient trouvé Barbier et Grignard pour une fraction du même ordre préparée avec de l'essence de pin maritime (mélange de pinène-α et de pinène-β). Elle contenait aussi du chlorure de bornyle.

Des fractions 110-120° on put extraire 260 gr. de dichlorhydrate de dipentène fus. à 49°, inactif. Voici, au surplus les fractionnements observés sur le liquide séparé du dichlorhydrate :

Éb.	Densités vers 19°	ρ_D sous 1 dm.	Poids
77-80°	0,941	1°4	51gr
80-82	0,968	9,8	273
82-84	0,983	18,4	21
84-87	0,983	17,2	16
87-90	0,984	13,3	8
90-95	0,983	9,3	16
95-100	0,993	6,0	16
100-105	1,004	8,2	11
105-110	1,019	3,3	23
110-115	1,042	1,0	23
> 115	1,057	1,0	35

On voit que les pouvoirs rotatoires sont toujours faibles, com

parés à ceux de la chlorhydratation à sec. Cependant, le mélange des fractions passant de 82 à 95°, traité par le phénate de sodium, a donné un mélange de carbures dont le fractionnement a permis de retirer en tête un carbure très actif, passant de 50 à 60° sous 25 mm., à 158-162° à la pression atmosphérique, solidifiable en majeure partie à la température ordinaire qui a été identifié avec du camphène dextrogyre (il avait près de 60°), tandis qu'en queue il y avait des carbures peu actifs passant de 175 à 189° à la pression atmosphérique, et séparables en deux fractions 175-180° et 180-189°, dont la première a pu être transformée en tétrabromure de dipentène fus. à 124-125°, et la seconde en tétrabromure de terpinolène fus. à 115-116°.

Les fractions passant au-dessus de 100° contenaient surtout du dichlorhydrate de dipentène qu'on en pouvait encore isoler par refroidissement. Tous ces faits sont parallèles à ceux signalés par Barbier et Grignard dans leur mémoire de 1910, relativement à la chlorhydratation du pinène de l'essence de pin maritime en milieu alcoolique (21).

En résumé, ces recherches montrent que le liquide formé dans la chlorhydratation d'un pinène est fort complexe. Pour s'en tenir à la chlorhydratation à sec et à froid, on voit que la fixation de l'acide chlorhydrique sur le pinène α est essentiellement comparable à celle des acides organiques. Ceux-ci engendrent des éthers de bornéol et d'isobornéol, des éthers fenchyliques, des éthers de terpinéol, et si on opère à chaud, du limonène qui provient des derniers éthers; le pinène non combiné se retrouve inaltéré (accompagné de camphène, issu des éthers isobornyliques). Avec le gaz chlorhydrique, on a du chlorhydrate solide, qui est un mélange de chlorures de bornyle et d'isobornyle (31) et un liquide complexe contenant du chlorure de fenchyle et du chlorhydrate de limonène; celui-ci subsiste en vertu des conditions dans lesquelles on a opéré, mais une partie peut être transformée en limonène. La formation de dichlorhydrate de dipentène et de chlorhydrate de terpinolène est un phénomène secondaire des réactions primordiales. Le pinène non combiné n'est pas altéré non plus.

La présence de limonène et de son chlorhydrate dans les produits de chlorhydratation du pinène α est l'acquisition essentielle de ce travail.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 175. — Sur le dosage spectrophotométrique des nitrites et des nitrates par le sulfate de diphénylamine; par E. TASSILLY et R. SAVOIRE.

(4.11.1926.)

La coloration bleue donnée par la diphénylamine en solution sulfurique avec l'acide azotique a été observée pour la première

(31) Parmi de nombreuses recherches sur ce sujet, voir l'article tout récent de MM. G. Vavon et P. Peignier, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926 t. 39, p. 924.

fois par Hofmann (1). Elle fut ensuite utilisée par Kopp (2) pour doser l'acide nitreux dans l'acide sulfurique commercial, puis par Böttger (3) pour la recherche des nitrates dans les eaux.

H. Settegast (4) l'a employée pour doser à l'aide du spectrophotomètre de Vierordt, des quantités de nitrates comprises entre 1 et 40 millionièmes. Dans le même but, Spiegel (5) a établi un procédé de dosage par comparaison. Une étude critique de cette méthode a conduit J.-A. Muller (6) à formuler des conditions expérimentales plus précises et à fixer les limites de concentration hors desquelles le dosage devenait impossible. Hinrichs (7) a cherché à rendre la réaction plus spécifique par addition d'acide acétique.

A. Withers et B.-J. Rey (8) ont donné une forme nouvelle au réactif et ont déterminé ses limites de sensibilité pour l'acide nitreux et pour l'acide nitrique.

Pour doser les nitrates et les nitrites en mélange, J. Tillmans et W. Sutthoff (9) ont indiqué les conditions à observer et ont fixé à 1/10 de mgr. par litre la concentration limite.

Dans la suite, A. Hébert et F. Heim (10) ont employé le procédé de Muller pour doser les vapeurs nitreuses dans l'atmosphère des ateliers.

Afin de trancher le différent existant entre Wieland (11) et Kerhmann et Micevitz (12) relativement à la nature de la coloration bleue obtenue, M. Marqueyrol et H. Muraour (13) ont établi qu'elle est due à la quinone de la diphénylbenzidine. Il se fait en même temps un produit de condensation de cette quinone en proportions d'autant plus grandes que l'acide sulfurique est plus concentré. Ces auteurs estiment qu'il y aurait avantage à substituer la diphénylbenzidine à la diphénylamine.

C'est en se basant sur ces observations que E.-A. Letts et F.-W. Rea (14) ont employé de la diphénylbenzidine pour rechercher et déterminer de petites quantités de nitrates allant jusqu'à $0^{mg},00005$ de N nitrique. La méthode conviendrait pour doser les nitrates et les nitrites dans un mélange de ces deux sels.

Nous avons repris l'étude du dosage des nitrites et des nitrates par le sulfate de diphénylamine en utilisant la méthode spectrophotométrique.

(1) Hofmann, *Ann. Chem.*, 1864, t. **132**, p. 165.
(2) Kopp, *D. ch. G.*, t. **5**, p. 284.
(3) Böttger, *Jahresbericht*, 1875, p. 918.
(4) Settegast, *Ann. Phys. und Chem.* N. S., t. **7**, p. 242 et 262.
(5) Spiegel, *Thèse inaug.*, Berlin, 1886, p. 49, et *Zeit. fur Hyg.*, t. **2**, p. 163.
(6) J.-A. Muller, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1889, t. **2**, p. 670.
(7) C.-J. Hinrichs, *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 1002.
(8) A. Withers et B.-J. Ray, *Am. chem. Soc.*, 1911, t. **33**, p. 708.
(9) J. Tillmans et W. Sutthoff, *Zeit. anal. Chem.*, 1911, t. **50**, p. 473.
(10) A. Hébert et F. Heim, *Bull. Soc. Pharm.*, 1909, t. **16**, p. 209.
(11) Marqueyrol et Muraour, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1914, t. **15**, p. 186.
(12) H. Wieland, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3296.
(13) Kehrmann et Micewitz, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 2641.
(14) E.-A. Letts et F.-W. Rea, *Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 1157.

Le réactif a été constitué par 0gr,20 de diphénylamine, purifiée par cristallisations répétées dans l'alcool, en solution dans un litre de SO^4H^2 pur à 66° B.

On a ensuite préparé une solution de nitrite de soude pur à 0gr,240 par litre (10 cc. de cette solution correspondent à 1 mgr. de N^2O^3) qui a été diluée, au moment de l'emploi, suivant les besoins.

Pour obtenir la réaction colorée, on a introduit dans un petit ballon, 15 cc. de réactif, et l'on y a laissé tomber lentement, goutte à goutte et en refroidissant sous un courant d'eau de façon à éviter l'élévation de température, 3 cc. de la solution de nitrite de titre connu.

Ce mélange est versé dans l'une des cuves à faces parallèles du spectrophotomètre de Ch. Féry, l'autre cuve étant remplie avec 15 cc. de réactif et 3 cc. d'eau distillée.

On a tout d'abord recherché comment variait l'intensité de la coloration et, par suite l'absorption en fonction du temps et suivant la région du spectre observée.

Cette étude nous a amenés à faire les mesures très exactement après 15 minutes de contact et à la division 32 du tambour ce qui correspond à $\lambda = 0\mu,584$, région du spectre où l'on obtient le maximum de sensibilité.

L'absorption croissant très rapidement avec la proportion de nitrite, les cuves ont été placées dans l'appareil suivant leur plus petite dimension.

Le tableau ci-dessous donne les chiffres d'une de nos séries de mesures.

N^2O^3 en milligr.	0,1	0,5	1	2	5
Moyennes de 3 lectures au vernier	0,5	2,9	7,5	16,9	>30

On a tracé une courbe en portant en ordonnées les concentrations et en abscisses les divisions correspondantes lues au vernier. Dans les limites entre lesquelles nous avons opéré, le graphique de l'absorption est sensiblement une droite.

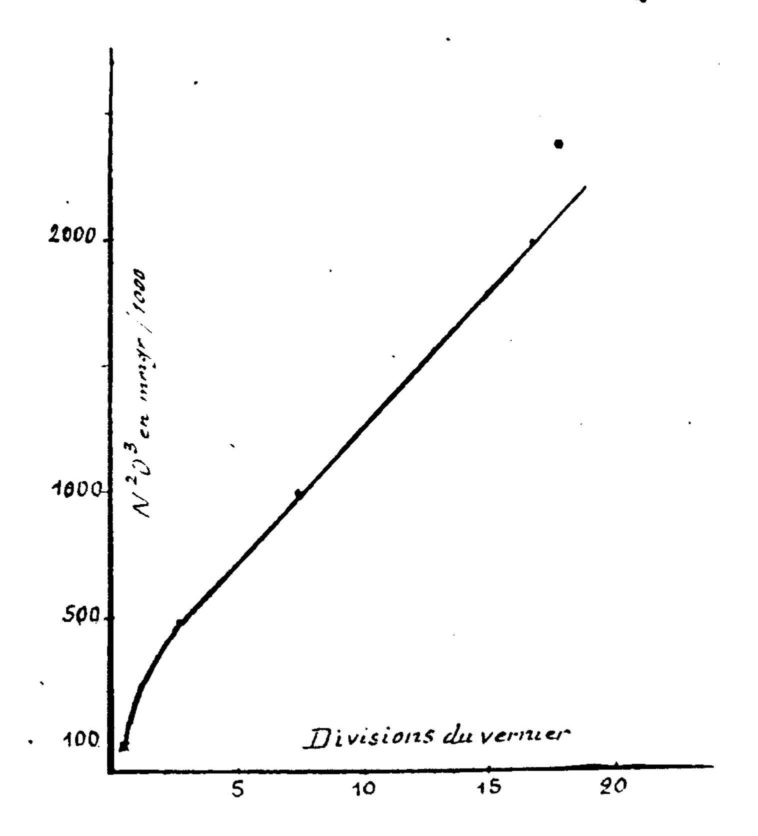
Si nous considérons que l'erreur de lecture pour un opérateur exercé est au maximum de une demi division du vernier et que, d'autre part, le plus grand écart entre deux mesures a été de 1,2, nous en déduisons que l'on peut faire des dosages à 1/10 mgr. près. La méthode n'est pas appréciable pour des concentrations inférieures à 1/10 de mgr. Son emploi exige quelques précautions.

En premier lieu si on ne refroidit pas en faisant le mélange, comme on l'a indiqué précédemment, les résultats pour des concentrations identiques cessent d'être concordants.

Le réactif une fois préparé, se conserve dans un flacon rempli, un mois environ. Au bout de ce temps, il bleuit et sa sensibilité change; à l'usage on constate des erreurs par excès.

Il est donc préférable si l'on veut effectuer des mesures précises, d'employer un réactif récemment préparé, avec de l'acide sulfurique pur et de titre constant.

En voulant appliquer la méthode au dosage des nitrates, nous avons constaté, pour des concentrations identiques, des écarts dans



les mesures, montrant que la réaction ne se produisait pas de façon régulière comme dans le cas des nitrites.

Nous avons pensé que la réaction colorée exigeait pour se produire, la transformation préalable du nitrate en nitrite.

La coloration devient alors fonction de la vitesse avec laquelle la transformation s'effectue, et cette hypothèse permet d'expliquer l'inconstance des résultats obtenus.

Si donc on se place dans des conditions expérimentales amenant la destruction de l'acide nitreux, la réaction doit être négative. Pour le démontrer, nous avons eu recours aux expériences suivantes :

Dans un ballon de 50 cc. on introduit 10 cc. de SO^4H^2 pur puis $0^{gr},20$ d'urée, et on y ajoute 3 cc. d'une solution de nitrate de potassium (à $0^{gr},1$ de N^2O^5 pour 1000 cc.) brutalement, de façon à provoquer une élévation de température et par suite la destruction de l'acide nitreux par l'urée.

Après addition du réactif à la diphénylamine, le mélange demeure incolore.

En remplaçant le nitrate par du nitrite à 1/1000 et en opérant dans les mêmes conditions, en présence d'urée, la coloration ne se produit pas.

Dans les deux cas, des témoins exempts d'urée ont donné, toutes choses égales d'ailleurs, une coloration bleue.

Enfin, nous avons constaté que si l'on effectue la réaction en ayant soin de refroidir, l'urée n'agit pas et la coloration se manifeste avec la même intensité que dans le témoin exempt d'urée.

Il en résulte que dans les conditions expérimentales adoptées, le sulfate de diphénylamine donne avec les nitrites une réaction régulière permettant son dosage, la coloration et par suite l'absorption étant dans les limites indiquées proportionnelles à la concentration, mais qu'il n'en est pas de même pour les nitrates qui n'obéissent pas à cette loi de proportionnalité en raison de l'hypothèse que nos expériences paraissent avoir vérifiée.

N° 176. — Notes sur l'analyse des silicates; par Arnold LASSIEUR.

(12.11.1926.)

Dosage de la silice. — La désagrégation d'un silicate étant obtenue soit par action des acides, soit par fusion au carbonate de soude, et le produit de cette attaque étant repris par un acide, HCl généralement, on évapore à sec, en vue d'amener l'insolubilisation de la silice. Treadwell (Analyse quantitative, traduction française, p. 451) recommande d'effectuer l'opération à la température du bain-marie, en atteignant une dessiccation complète. Dans ces conditions, dit l'auteur, la silice n'est pas intégralement insolubilisée et des quantités pouvant atteindre 5 0/0 du total, restent sous forme soluble. Après séparation par le filtre de la silice insolubilisée, on évapore la liqueur filtrée en vue d'amener l'insolubilisation d'une nouvelle quantité de silice. Il est souvent utile de faire une troisième évaporation.

L'auteur ajoute : Pour rendre la séparation de la silice absolument quantitative, on a recommandé de dessécher, non pas à la température du bain-marie, mais à 110-120°, à l'étuve. Toutefois, on s'est aperçu bientôt qu'on ne gagnait rien en opérant ainsi, la séparation n'étant pas plus exacte qu'à la température de 100°. Au contraire, elle était moins complète et la silice obtenue contenait plus d'impuretés. En réalité, le travail de Gilbert *(Zeit. anal. Chem.*, t. **29**, p 688; 1890), auquel Treadwell fait allusion, montre que ces résultats déficitaires dans l'insolubilisation de la silice sont relatifs à une dessiccation à 280°, en présence de beaucoup de magnésie et non à 100-120°. Il se formerait dans ce cas, du silicate de magnésie, par recombinaison de SiO^2 et de MgO. sous l'influence de la haute température. A la reprise par l'acide chlorhydrique, ce silicate serait désagrégé, en fournissant de la silice soluble.

MM. Nicolardot et Kœnig (*Ann. chim. Anal.*, 1918, p. 101), revenant sur cette question de l'insolubilisation de la silice, sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Une seule évaporation et dessiccation à 110° laissent sous forme soluble une quantité appréciable de silice.

2° 2 dessiccations successives, avec une seule filtration suffisent

pour retenir la presque totalité de la silice, si l'on a soin de repasser sur le filtre les eaux filtrées une première fois.

En vérité cette insolubilisation de la silice, pour presque totale que l'estiment les auteurs, n'est pas complète néanmoins, et ceci de façon sensible. Ils ont opéré sur des poids de silice d'environ 0gr,450 et après la double évaporation, ils ont pu séparer à nouveau des eaux filtrées de 0,0025 à 0.0055 de silice.

Les résultats de ces différents travaux sont assez décevants. Exécuter 2 ou trois évaporations, suivies chaque fois d'une filtration, complique singulièrement l'analyse et opérer selon MM. Nicolardot et Kœnig, n'est pas à l'abri de toute critique, car pour une analyse un peu rigoureuse, il est fâcheux de laisser en solution 0gr,005 de silice.

Nous obtenons une insolubilisation pratiquement complète de la silice, en une seule évaporation, en procédant de la façon suivante : la liqueur chlorhydrique provenant de l'attaque du silicate par le carbonate de soude s'il est nécessaire, est évaporée à sec au bain-marie. La capsule est ensuite chauffée à l'étuve à 105-110° et la masse sèche est pulvérisée au moyen d'un agitateur de verre. Il faut poursuivre l'évaporation jusqu'au moment où le contenu de la capsule étant chaud, aucune odeur d'acide chlorhydrique n'est plus perceptible. Ce résultat est obtenu environ 3 heures après le moment où la masse a pris l'apparence de la siccité. Cette dessiccation rigoureuse est fondamentale. L'opération achevée, on reprend après refroidissement par 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, on abandonne 10 minutes, puis on dissout dans 100 cc. d'eau bouillante, et on termine le dosage comme à l'ordinaire. Nous n'avons remarqué aucun avantage à filtrer à nouveau les eaux séparées de la silice.

Nos essais ont été faits à partir de silice de pureté vérifiée par volatilisatiou au moyen d'acides fluorhydrique et sulfurique. Des quantités pesées de cette silice calcinée ont été fondues avec du carbonate de soude, la masse obtenue est alors traitée comme nous venons de le dire par l'acide chlorhydrique.

Résultats.

SiO^2 théorie....	0gr,506	0gr,501	0gr,483	0gr,423
SiO^2 trouvée...	0,505	0,500	0,482	0,424

La même opération effectuée sur un silicate naturel nous a donné pour la teneur en silice : 94, 95 et 95,05 0/0, l'évaporation des eaux filtrées a donné dans le premier cas 0,0015 SiO^2 et néant pour le second cas. Filtration sur filtre Munktell.

Ainsi donc, pour obtenir une insolubilisation parfaite de la silice, il faut non seulement amener le produit à un complet état de siccité, mais il faut nécessairement chasser l'acide chlorhydrique éliminable à la température de 100-110°. Il faut remarquer que cette élimination est longue, si longue qu'on peut difficilement admettre qu'il s'agit seulement d'acide libre à chasser. Il semble que l'acide et la silice forment une combinaison soluble, peu stable, que la chaleur

décompose intégralement, car tout se passe comme si l'on assistait à la dissociation d'une combinaison, il serait intéressant d'étudier cette question d'un peu près.

Dosage de l'alumine.

La silice étant séparée par insolubilisation, on se trouve en possession d'un liquide renfermant : aluminium, fer, titane, calcium, magnésium et d'importantes quantités de chlorures de sodium et de potassium : 4 à 5 grammes, la désagrégation des silicates se faisant ordinairement par fusion avec le mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse.

On précipite ensemble, par l'ammoniaque, l'alumine, l'oxyde de fer et l'acide titanique. Il convient d'opérer à l'ébullition, en employant la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire pour obtenir la précipitation. Dans le cas où le fer est absent, on peu suivre la réaction au moyen de bromothylmol bleu, qui à chaud, vire du jaune au vert, au moment où le P_H du liquide atteint 7 et où la précipitation est complète. Si la solution renferme du fer en quantité notable, sa couleur ne permet plus l'emploi de l'indicateur, dont la teinte est complètement masquée. On ajoute alors l'ammoniaque jusqu'au moment où la précipitation devient abondante. A partir de ce moment, on fait bouillir doucement, tout en agitant le liquide et en ajoutant goutte à goutte le réactif. On cesse les additions dès que l'odeur d'ammoniaque devient sensible. Pour obtenir une filtration aisée, il est nécessaire, la précipitation étant obtenue, d'ajouter au liquide une certaine quantité de pulpe de papier, correspondant à peu près à la matière d'un filtre de 9 centimètres de diamètre. On obtient cette pulpe, en mettant dans un flacon de un à deux litres, quelques filtres sans cendres, garnissant à moitié d'eau distillée et agitant, de préférence à la machine, jusqu'à obtention d'une pâte bien homogène. Le précipité d'hydroxydes mélangé à cette pulpe filtre très bien et est lavé avec facilité (à l'eau renfermant 5 gr par litre de nitrate d'ammoniaque et deux gouttes d'ammoniaque).

Pour la séparation de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'acide titatique, on fond généralement le précipité calciné et pesé avec du bisulfate de potasse. L'attaque est pénible, alors qu'avec les oxydes divisés tels qu'ils sont obtenus par calcination de leur mélange avec la pulpe on observe une désagrégation très rapide.

La précipitation des hydroxydes par la quantité exactement suffisante d'ammoniaque doit être faite pour éviter la redi-solution notable de l'hydrate d'alumine quand on emploie un excès sensible d'ammoniaque. C'est là une cause d'erreur importante. Il en est une autre, due aussi à l'excès d'ammoniaque que nous indiquerons uu peu plus loin.

Les traités de Chimie Analytique recommandent généralement de redissoudre le précipité obtenu par l'ammoniaque et de renouveler l'opération. Il y aurait à craindre, au cours de la première précipitation, un entraînement de chaux et de magnésie, ainsi que de sels

alcalins qui sont présents en quantités importantes, quand la désagrégation du silicate a été obtenue par fusion alcaline.

Les essais suivants montrent que ces entraînements ne sont pas à craindre.

Dosage de l'alumine en l'absence de tous éléments étrangers.

Nous sommes partis d'une solution de nitrate d'aluminium pur, titrée par évaporation et calcination du résidu à poids constant.

1 cc. solution $= 0^{gr},01096$ Al^2O^3.

10 cc. de cette solution sont dilués avec 200 cc. d'eau. La précipitation par l'ammoniaque est faite au voisinage de l'ébullition, en présence de bromothymol bleu (virage vert). Le lavage est exécuté avec une solution chaude de nitrate d'ammoniaque à 0,5 0/0 légèrement ammoniacale.

Al^2O^3. — Trouvé : $0^{gr},112$; $0^{gr},110$. — Théorie : $0^{gr},1096$.

Influence des alcalis. — La précipitation est renouvelée en ajoutant à la liqueur, 5 gr. de chlorure de sodium.

Al^2O^3. — Trouvé : $0^{gr},109$. — Théorie : $0^{gr},1096$.

Influence de la chaux. — Précipitation de l'alumine en présence de chaux : $0^{gr},255$ de carbonate de chaux dissous dans l'acide nitrique.

Al^2O^3. — Trouvé : $0^{gr},109$; $0^{gr},1095$. — Théorie : $0^{gr},1096$.

Influence de la magnésie. — Précipitation d'alumine en présence de magnésie : $0^{gr},2$.

Al^2O^3. — Trouvé : $0^{gr},1095$. — Théorie : $0^{gr},1096$.

Ces différents essais montrent que dans les conditions de l'analyse des silicates, une seule précipitation suffit pour séparer correctement l'alumine d'avec les alcalino-terreux et les alcalins.

Au moment où nous avions terminé ces essais, nous eûmes sous les yeux une note de MM. Pariselle et Laude (*C.R.*, t. **181**, p. 116, 1925) dont les résultats nous parurent en opposition avec certains de ceux que nous venons d'indiquer. Ces deux auteurs ont étudié la précipitation par l'ammoniaque, de solutions renfermant à la fois un sel de magnésium et un sel d'aluminium. Ils ont observé qu'en l'absence de sels ammoniacaux ajoutés, la magnésie précipitait intégralement avec l'alumine, la quantité d'ammoniaque employée correspondant à 4 fois le poids théorique. Il se produit un entraînement de la magnésie par l'alumine. Les sels ammoniacaux s'opposent au phénomène qui devient nul, quand le liquide renferme 100 molécules de chlorhydrate d'ammoniaque pour deux molécules du mélange des sels d'aluminium et de magnésium. Si nous précipitons 1/1000 de molécule gramme d'alumine en présence de 1/100 molécule gramme de magnésie, il faudra pour obtenir une séparation correcte, que le liquide renferme au moins 1/10 de molécule gramme de chlorhydrate d'ammoniaque, soit $5^{gr},35$ pour $0^{gr},100$ d'alumine et $0^{gr},040$ de magnésie. Dans l'exemple cité plus haut, où la quantité de magnésie était de $0^{gr},2$, il eut fallu employer beaucoup plus de sel ammoniacal. Or, contrairement à ces prévisions, la séparation est correcte, sans aucune addition de sel ammoniacal. Nous avons effectué un certain nombre d'expériences pour expli-

quer la divergence observée dans les résultats de MM. Pariselle et Laude et dans les nôtres.

Nous avons préparé deux solutions, l'une d'azotate d'aluminium pur, titrée par évaporation et aussi par précipitation à l'état d'hydrate, l'autre d'azotate de magnésium, titrée par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Des quantités connues de chacune de ces deux liqueurs, sont étendues au volume de 200 cc. On ajoute un peu de bromothymol bleu et l'on précipite l'alumine dans les conditions habituelles. La quantité d'ammoniaque ajoutée est celle qui est nécessaire pour obtenir le virage, soit $0^{cc},8$ de la solution du commerce à 20 0/0. L'alumine est filtrée, lavée, calcinée et pesée comme à l'ordinaire. Dans les eaux de filtration, la magnésie est dosée à l'état de pyrophosphate de magnésie.

On obtient les résultats suivants :

	Théorie	Trouvé
	gr	gr
Alumine	0,098	0,099
Magnésie	0,107	0,106

La séparation a eu lieu et aucun entraînement ne s'est produit.

Nous avons ensuite répété les essais qui viennent d'être décrits en faisant varier les quantités d'ammoniaque employées. Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

cc. NH^3 employés	Poids du précipité	Al^2O^3 théorie
	gr	gr
0,8	0,098	0,0976
	0,0975	
1,6	0,154	
	0,155	—
3,2	0,178	—
	0,181	—
4,0	0,172	—
	0,178	
5,0	0,182	
	0,185	

On voit que dès que l'excès d'ammoniaque est un peu considérable, la précipitation de la magnésie se produit abondamment.

On peut se demander si la précipitation de magnésie résulte du seul fait de sa faible solubilité, ou s'il s'agit, comme le pensent MM. Pariselle et Laude, d'un véritable entraînement chimique, par l'alumine avec formation d'un aluminate de magnésie. Nous avons examiné les circonstances de la précipitation de la magnésie, au sein d'une solution bouillante renfermant exclusivement du nitrate de magnésie. En ajoutant à celle-ci de l'ammoniaque étendue, on s'aperçoit qu'on peut rendre la liqueur assez alcaline, sans amener la moindre précipitation de magnésie. Pour $P_H = 9,5$ (virage bleu du thymol bleu), la solution est encore parfaitement limpide. On ne doit donc pas être surpris, si pour un P_H de 7, permettant une

précipitation intégrale de l'alumine, toute la magnésie reste en solution.

En employant de plus grandes quantités d'alcali, et en portant le P_H du liquide au-dessus de 10, la magnésie précipite plus ou moins complètement. Avec une quantité d'ammoniaque (à 20 0/0) de 0cc,8, la quantité de magnésie insolubilisée est notable, mais variable d'une expérience à l'autre. Nous en avons précipité 0gr,029 et 0g,016 en nous plaçant dans les conditions des expériences décrites plus haut. Avec 2cc,4 d'ammoniaque, ce qui correspond à la troisième expérience du précédent tableau, puisqu'il n'y a pas d'ammoniaque employée à précipiter l'alumine, on a obtenu 0gr,071 de magnésie précipitée.

Il ne paraît donc pas qu'il s'agisse d'un véritable entraînement de magnésie par l'alumine, tout au plus, celle-ci en précipitant favorise-t-elle la floculation de celle-là.

D'autres essais ont été faits en maintenant fixe la concentration en alumine et en faisant varier celle en magnésie. On a obtenu les résultats suivants :

cc. NH^3	Al^2O^3 théorie	Al^2O^3 pesée	MgO
	gr	gr	gr
3,2	0,0976	0,130	0,054
3,2	0,0976	0,111	0,027
3,2	0,0976	0,098	0,0108
3,2	0,0976	0,1025	0,016

Il est très net, que l'entraînement cesse quand la quantité de magnésie ne dépasse pas 0gr,010.

Influence des sels ammoniacaux. — On a précipité le mélange de 0gr,0976 d'alumine et de 0gr,537 de magnésie par 3cc,2 d'ammoniaque dans les conditions fixées plus haut, mais en ajoutant respectivement dans deux essais différents : 2 et 5 gr. de nitrate d'ammoniaque. Le précipité ammoniacal a pesé 0gr,108 et 0gr,097. Ainsi 2 gr. de sel ammoniacal ont été insuffisants pour éviter la précipitation de la magnésie et 5 gr. ont conduit à un bon résultat.

La même quantité d'alumine a été précipitée en présence de 0gr,107 de magnésie. On a obtenu pour le poids de précipité :

	gr.
1 gr. de nitrate d'ammoniaque....	0,174
2 — —	0,161
5 — —	0,102
10 — —	0,098

Nous pouvons tirer de ce qui précède les conclusions suivantes :

La précipitation de l'alumine par l'ammoniaque doit être faite en employant la quantité strictement suffisante de réactif, c'est-à-dire celle qui correspond à la neutralisation du liquide, $P_H = 7$ environ. On peut apprécier que la quantité convenable de réactif est employée soit par le virage du bromothymol bleu, soit par l'odorat.

L'emploi d'un excès d'ammoniaque entraîne à une double erreur :

1° Dissolution d'alumine, voir Kling et Lassieur, *Chimie et Industrie*, vol. 12. p. 1003; 1924.

2° Entraînement de magnésie avec l'alumine. Cet entraînement peut être considérable. La présence d'une abondante quantité de sels ammoniacaux entrave la précipitation de la magnésie, mais il faut en utiliser de grandes quantités pour la supprimer.

Nous noterons que la chaux ne donne pas lieu au même phénomène que la magnésie. Toutefois, une liqueur alcaline renfermant de la chaux et exposée à l'air, se carbonate et amène une formation de carbonate de chaux qui s'incorpore à l'alumine. Pour cette raison, il est utile, même en opérant avec le moins possible d'ammoniaque, de filtrer la liqueur précitée aussi rapidement que possible, pour éviter une formation de carbonate de chaux.

Dosage du calcium.

La chaux est précipitée à l'état d'oxalate. On sait que ce précipité entraîne du magnésium et aussi, a-t-on signalé, des sels alcalins adsorbés.

Entraînement des sels alcalins. — Une quantité pesée de carbonate de chaux pur et sec, est dissoute dans l'acide nitrique. La solution est amenée au volume de 200 cc. et additionnée de 25 cc. de solution saturée d'oxalate d'ammonium. La précipitation est obtenue par alcalinisation ammoniacale, au voisinage de l'ébullition. On a ajouté à chaque essai : 5 gr. NO^3K ou 5 gr. KCl. La chaux est pesée sous forme de CaO.

	CO^3Ca employé	CaO pesée	CO^3Ca correspondant.
	gr	gr	gr
5 gr. NO^3K...	0,3105	0,174	0,3104
5 gr. KCl.....	0,308	0,173	0,3086

Ainsi l'entraînement de sels alcalins est pratiquement négligeable.

Entraînement du magnésium. Séparation Ca-Mg. — On a précipité de l'oxalate de chaux en présence de sels de magnésie : 0gr,1 MgO. La solution ayant un volume de 200 cc. est additionnée d'un fort excès d'oxalate d'ammonium, portée à l'ébullition et amenée avec de l'ammoniaque à présenter un P_H voisin de 7 : virage bleu du bromothymol bleu. On sépare l'oxalate de chaux qui est transformé en chaux, que l'on pèse.

CO^3Ca employé	CaO pesée	CO^3Ca correspondant
0gr,306	0gr,1765	0gr,3148

Nous avons eu un fort entraînement de magnésie et pour obtenir une séparation correcte, il eut fallu dissoudre le précipité et renouveler la précipitation. Winckler (*Zeit. angew. Chem.*, t. **31**, p. 203, 214, 216; 1918) a déjà signalé que cette séparation devait être exécutée en milieu acétique et avec de faibles concentrations en calcium et en magnésium : moins de 1 gr. Ca par litre et de 0g,5 Mg par litre.

En réalité, il n'est nullement besoin d'avoir recours à un milieu acétique, mais il faut obtenir une solution de P_H convenable : 4 à 5. On obtient ce résultat en ajoutant de l'ammoniaque à la solution à précipiter jusqu'au virage violet du phénol bleu.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Précipitation de chaux en présence de 0gr,1 de magnésie.
Volume du liquide : 200 cc.

CO^3Ca employé	CaO pesée	CO^3Ca correspondant
0gr,309	0gr,175	0gr.3122

Séparation Ca-Mg.

	Théorie	Trouvé
	gr	gr
CaO	0,058	0,059
MgO	0,048	0,0478
CaO	0,1095	0,1105
MgO	0,048	0,0476
CaO	0,1105	0,1115
MgO	0,048	0,0472

Dans de telles conditions, en évitant de trop lortes concentrations en chaux et en magnésie, la séparation est bonne en une seule précipitation.

Dosage du magnésium.

Nous ferons une remarque au sujet de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. A l'ordinaire, on opère au sein d'un liquide très ammoniacal. En vérité, ce n'est pas nécessaire. Le phosphate ammoniaco-magnésien précipite intégralement d'une solution de P_H un peu supérieur à 7 : virage bleu du bromothymol blea. Si donc on emploie des quantités massives d'ammoniaque, c'est sans avantage, et sans inconvénient du reste.

Conclusions.

1° L'insolubilisation de la silice est incomplète à la température du bain-marie bouillant.

2° L'insolubilisation de la silice est pratiquement obtenue à la suite d'une seule évaporation, suivie de dessiccation à 110°, jusqu'à départ complet de l'acide chlorhydrique.

3° Le précipité d'alumine n'entraîne pas de magnésie si la précipitation est faite en présence de sels ammoniacaux et surtout si l'on évite tout excès notable d'ammoniaque.

4° Le précipité d'alumine n'entraîne pas d'alcalins. Il n'entraîne pas d'alcalino-terreux quand il est filtré peu de temps après sa précipitation.

5° L'oxalate de chaux n'entraîne pratiquement pas d'alcalins.

6° L'oxalate de chaux entraîne de la magnésie quand le milieu de précipitation est neutre ou alcalin.

7° La séparation du calcium et du magnésium peut être correctement faite quand le P_H de la liqueur est compris entre 4 et 5.

N° 177. — Appareil pour la déshydration des liquides volatils; par M. Pierre LORIETTE.

(2.11.1926.)

La déshydratation des liquides volatils peut être effectuée très simplement si l'on opère non pas sur les liquides mais sur les vapeurs des liquides à déshydrater. Il suffit de faire passer ces vapeurs à travers un déshydratant solide, maintenu à une température telle qu'il ne puisse y avoir aucune condensation du liquide sur le déshydratant, pour obtenir des produits anhydres.

La chaux vive ordinaire est le déshydratant le plus communé-

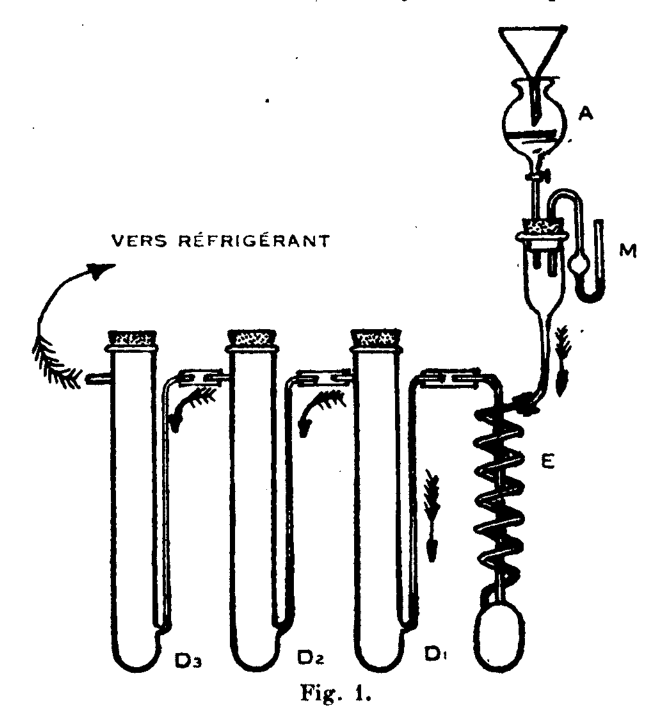


Fig. 1.

ment employé; la chaux éteinte résultant de l'opération est propre à tous usages.

L'appareil que nous avons réalisé est représenté sur la figure d'ensemble qui en montre tous les détails. Il permet, avec un encombrement très restreint et une dépense minime, de préparer en 8 heures environ 10 litres d'éther, benzine ou acétone anhydres, ou de 4 à 5 litres d'alcool absolu à 99°,9-100°. Les liquides obtenus sont d'une limpidité parfaite et rigoureusement neutres; l'éther anhydre est propre à la préparation des magnésiens; l'acétone ne renferme pas d'oxyde de mésityle.

L'appareil se compose d'un évaporateur E et de trois tubes déshydrateurs D_1, D_2, D_3 (*fig.* 1) renfermant chacun une série de

plateaux sur lesquels ou dispose des petits morceaux de chaux vive (*fig.* 2). Cet ensemble est monté sur un support et disposé suivant une circonférence de façon à occuper un espace restreint. Des griffes maintiennent les tubes en place, ce qui permet un montage et un démontage très rapides (*fig.* 3).

On fait couler goutte à goutte dans l'évaporateur le liquide à déshydrateur contenu dans une ampoule à brome A. Une petite allonge en verre *a* intercalée entre l'ampoule A et l'évaporateur E

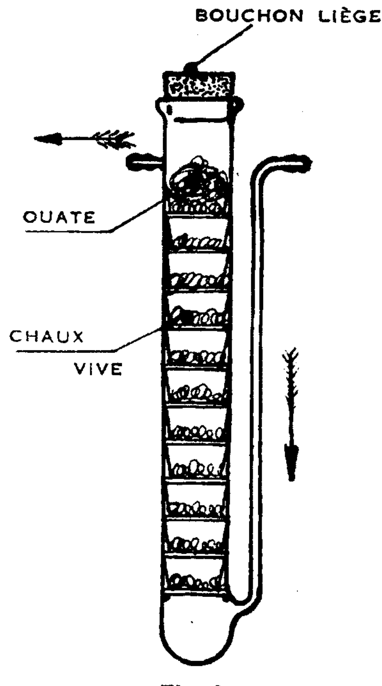


Fig. 2.

permet de se rendre compte du débit. Un manomètre à mercure M indique la pression à l'intérieur de l'appareil.

A leur sortie de l'évaporateur, les vapeurs passent successivement de bas en haut dans les trois tubes déshydrateurs de façon à épuiser méthodiquement la chaux vive. Le liquide volatil est condensé et recueilli à la manière ordinaire. Il y a intérêt à employer un réfrigérant construit ou disposé de telle façon qu'il ne puisse y avoir d'accumulation de liquide en un point. De plus, il est préférable de prolonger le réfrigérant par une petite allonge qui conduit le liquide condensé jusqu'au récipient dans lequel on le recueille.

Les connexions entre les diverses parties de l'appareil se font par tubes de coutchouc et sont indiquées par la figure 1, qui, pour plus de clarté, représente les divers tubes placés en ligne.

Chaque tube déshydrateur, en laiton, renferme 11 petits plateaux

perforés munis de trois pieds. On commence par introduire un plateau, les pieds en l'air, et on le charge avec des morceaux de chaux vive de la grosseur d'une petite noix de telle façon que la chaux occupe le 1/3 du volume de l'espace compris entre deux plateaux. On introduit ensuite le 2e plateau, toujours les pieds en l'air, on le

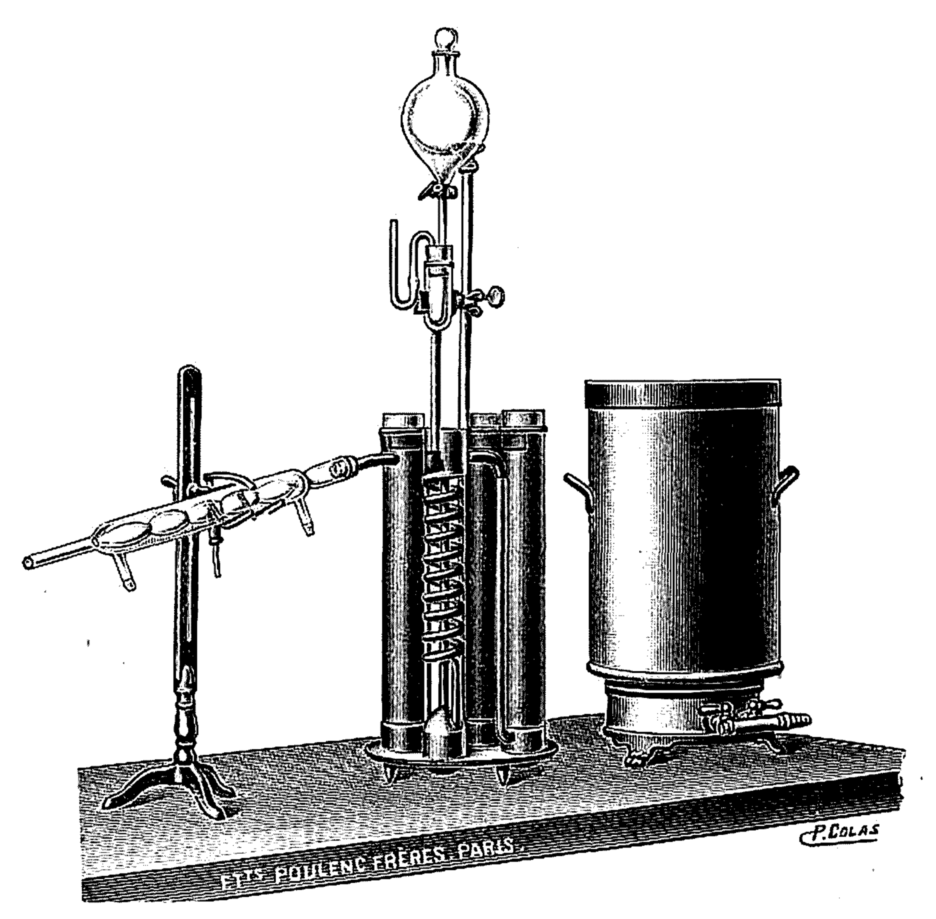


Fig. 3.

charge de la même façon que le premier et ainsi de suite jusqu'au 10e plateau compris. Le 11e et dernier plateau étant introduit, on place au-dessus un tampon d'ouate hydrophile de manière à *finir de remplir complètement* le tube que l'on ferme avec le bouchon en liège fourni à cet effet. Le tampon d'ouate est destiné à retenir, le cas échéant, les particules impalpables de chaux qui pourraient être entraînées.

On charge de la même façon les trois tubes déshydrateurs et on les place dans les griffes du support.

Marche de l'opération. — L'appareil étant ainsi préparé on l'introduit dans le bain-marie que l'on porte à l'ébullition. A ce moment,

ou fait une admission goutte à goutte du liquide à déshydrater qui se vaporise.

Les vapeurs traversent les tubes déshydrateurs dans lesquels la chaux s'empare de la totalité de l'eau pour ne laisser passer que les vapeurs de liquide anhydre. Ce liquide se condense dans le réfrigérant et il est recueilli dans un récipient rigoureusement sec. Les 20 à 30 premiers cc. sont recueillis à part et reversés dans l'ampoule A.

Chaque tube déshydrateur renferme environ 200 à 250 gr. de chaux vive. Il y a intérêt à employer une chaux vive s'éteignant rapidement. La charge d'un tube est suffisante pour déshydrater 2 litres d'éther, benzine, acétone, etc... ou un litre d'alcol, mais il est préférable de s'arrêter après un passage de $1^{l},750$ environ pour les premiers liquides et de 700 à 800 cc. pour l'alcool ; on évite ainsi de créer de la pression à l'intérieur des tubes par suite du foisonnement de la chaux. *De la qualité de la chaux vive dépendent d'ailleurs le degré du liquide déshydraté et la vitesse de la déshydratation.*

Dès qu'il est passé environ $1^{l},750$ ou 800 cc. de liquide suivant les cas, on procède au changement des tubes déshydrateurs. On arrête l'admission de liquide à déshydrater. Le premier déshydrateur D_1 étant épuisé, on le retire du support, ce qui, grâce au dispositif adopté, peut se faire sans sortir l'ensemble du bain-marie. On met le tube D_2 à l'ancienne place de D_1. D_3 à celle de D_2. La place rendue libre par le déplacement de D_3 est occupée par le tube D_1 rechargé de chaux vive ou par un tube de rechange préparé à l'avance. On procède ainsi à un épuisement méthodique de la chaux.

Les connexions étant rétablies, on laisse couler à nouveau le liquide et la déshydratation se poursuit.

Cette permutation ne demande que quelques minutes. Il est utile d'avoir un quatrième tube déshydrateur de rechange, toujours chargé de chaux vive, ce qui permet de n'arrêter l'opération que quelques instants.

On peut également ne pas épuiser méthodiquement la chaux et seulement remplacer le déshydrateur D_1 par un autre déshydrateur chargé de chaux vive ; les déshydrateurs D_2 et D_3 seront alors de garde et sont seulement remplacés en fin de journée.

A l'aide de cet appareil, on obtient l'éther anhydre (ce qui évite les traitements par le sodium), la benzine, l'acétone, etc., anhydres, et l'alcool absolu à $99^{o},9$-100° à partir de l'alcool à 95-96°.

NOTES DE LABORATOIRE

Sur l'action de l'hexachlorure de tungstène sur l'iodure de phénylmagnésium; par Mlle W. BRYDOWNA.

On sait que par l'action des chlorures de certains métaux sur les composés de Grignard dont la formule générale est R.Mg.Hal, on peut obtenir les composés métallo-organiques dérivant de ces métaux (1). En certains cas, les composés métallo-organiques sont si instables qu'il est impossible de les séparer et les radicaux donnés par leur décomposition se lient en formant les dialcoyles ou les diaryles R.R. Cette dernière réaction permet de préparer les hydrocarbures avec un bon rendement, comme par ex. dans le cas de l'action du chlorure cuivrique sur les composés de Grignard (2).

Nous avons étudié l'action de l'hexachlorure de tungstène sur les composés de Grignard et nous avons trouvé que dans cette réaction il se produit le diaryle avec un rendement d'environ 50 0/0. L'expérience a été faite de la manière suivante :

A la solution organomagnésienne obtenue par l'action de 1gr,8 de magnésium activé sur 16 gr. d'iodure de phényle en 100 gr. d'éther, on a ajouté par petites portions 5 gr. d'hexachlorure. Le mélange réagit énergiquement. Quand la réaction fut terminée nous avons ajouté à la solution 100 gr. d'éther sec et nous l'avons chauffée à l'ébullition pendant trois heures au bain-marie.

Le produit a été décomposé à froid par l'acide chlorhydrique très étendu et épuisé avec de l'éther. L'extrait éthéré, séché et fractionné, a fourni 4 gr. de benzène et 6 gr. de diphényle (50 0/0 du rendement théorique).

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan.)

Perfectionnement à l'appareil de Meyer, pour la mesure des densités de vapeur; par A. TIAN.

(10.11.1926.)

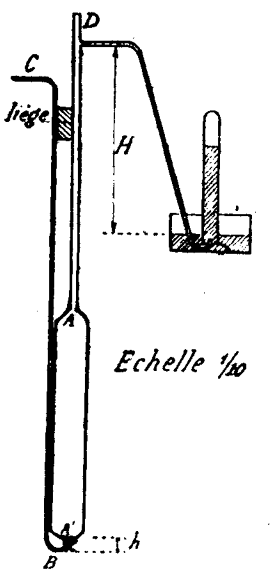
On sait qu'après une mesure de densité de vapeur, l'appareil de Meyer ne peut resservir que si l'on a chassé *soigneusement* la vapeur contenue. Cette purge se fait en renouvelant l'atmosphère intérieure soit par aspiration, soit par refoulement d'air pur et sec ; dans l'un ou l'autre cas on introduit dans l'appareil, jusqu'à sa partie inférieure, un tube de petit diamètre pour permettre le

(1) Pope et Peachey, *Proceed.*, 1903, t. **19**, p. 290; *Z*, 1904. t. **1**, p. 353. Pfeifer et Schnurmann, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 319; Courtot : Le magnésium en Chimie organique (Nancy, 1926), p. 135-146.

(2) Sakellarios et Kyrimis, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 322.

balayage complet de la vapeur. L'opération est assez délicate et non sans danger pour l'appareil si elle est faite par des élèves. On facilite beaucoup la purge de l'atmosphère intérieure en adoptant la forme d'appareil de Meyer représentée ci-contre.

Au fond du réservoir cylindrique AA' est soudé le tube deux fois recourbé A'BC. Dans le coude A'B on met une petite quantité de mercure de manière à arriver au niveau A'; on peut même en ajouter un léger excès qui occupe alors dans le cylindre une faible hauteur au-dessus de A'. Le mercure ainsi introduit joue le rôle de soupape : lorsque l'on aspire en D, l'air sec introduit en C barbotte à travers le mercure refoulé dans l'ampoule. Pendant cette aspiration au cours de laquelle la dépression ne peut dépasser sensiblement h, l'eau de la cuve est dans l'impossibilité de passer dans l'appareil si l'on a pris H nettement supérieure à $13,6 \times h$.



Lorsqu'au contraire l'appareil est en fonctionnement, le tube D étant fermé, la valeur produite par le liquide ne peut s'échapper par A'BC car elle aurait à vaincre une pression pouvant atteindre $2 \times h$ (et même dépasser $2 \times h$ si l'on a mis un excès de mercure), limite bien suffisante pour déterminer la sortie de l'air sur la cuve à eau.

Le mercure mis en léger excès a en outre l'avantage d'amortir le choc produit au fond du tube de Meyer par la chute de la petite ampoule contenant le liquide.

La manœuvre de purge se réduit donc à déboucher D et à y raccorder le tube d'une trompe, sans toucher au reste de l'appareil ; le temps nécessaire est de 1 à 2 minutes, sensiblement égal à la durée de la mesure.

L'appareil n'a besoin d'être démonté que lorsque les petites ampoules vides occupent une fraction appréciable du volume du réservoir AA'.

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). — 12.12.1926.